

POWERED BY **Dialog**

Process for cleaning contaminated objects with a pressurized fluid involves rotating the object in a directly driven drum within a pressurized container, spraying with the fluid, and filtering the removed insoluble particles

Patent Assignee: COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE

Inventors: BARTH F; BASSAN S; LUMIA G; PERRE G

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 200232593	A1	20020425	WO 2001FR3249	A	20011019	200254	B
FR 2815559	A1	20020426	FR 200013453	A	20001020	200254	
EP 1347840	A1	20031001	EP 2001980606	A	20011019	200365	
			WO 2001FR3249	A	20011019		

Priority Applications (Number Kind Date): FR 200013453 A (20001020)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 200232593	A1	F	85	B08B-007/00	
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR					
FR 2815559	A1			B08B-007/00	
EP 1347840	A1	F		B08B-007/00	Based on patent WO 200232593
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR					

Abstract:

WO 200232593 A1

NOVELTY Process and apparatus for cleaning contaminated objects by contacting them with a dense pressurized fluid.

DETAILED DESCRIPTION Objects to be cleaned are placed into a drum or basket inside a pressurized container containing pressurized liquid and the drum or basket is set in motion by a shaft in direct contact with a drive mechanism located outside the container. The objects are also subjected to action by a high speed (1-500 m/s) jet of the pressurized fluid. Solid and/or liquid particles generated by the cleaning, which are insoluble in the fluid, are simultaneously and continuously separated from the fluid inside the container.

USE Removing contamination from objects, especially removal of radioactive metals and metalloids or organic compounds containing them.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ADVANTAGE The method can be applied to the cleaning of much larger and heavier objects because the axle is directly coupled to the motor and not via a magnetic coupling. A much higher level of cleansing is achieved because recontamination with solid particles previously removed is avoided.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) The figure shows a vertical section of the apparatus.

container (1)

loading/unloading gate (2)

drum or basket (3)

shaft (4)

rotating joint (7)

inflow and outflow (8, 9)

motor (11)

mounting for nozzles (12)

nozzles (13)

spray pattern (14)

filter (15)

pp; 85 DwgNo 1/2

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Fluid: The pressurized fluid is at 15-80degreesC and 100-300 bars and is in a supercritical state. Preferred fluids are carbon dioxide, sulfur hexafluoride, nitrous oxide, nitrogen protoxide, 1-5C alkanes, alkenes (ethylene, propylene) and organic liquids (methanol, ethanol). Most preferred is carbon dioxide.

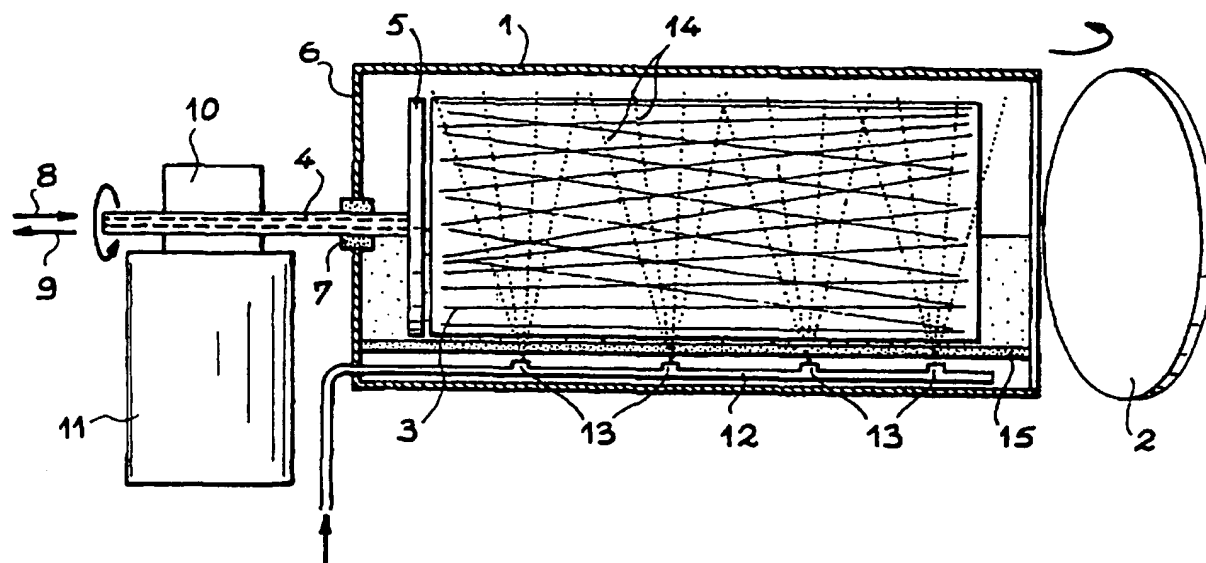
Preferred Cosolvent: A cosolvent is added (0.01-10 wt.%) to the pressurized fluid. The cosolvent is water, an aqueous solution, 1-5C alcohol, ketone, hydrofluoroether, terpene and/or cyclohexane. Preferred aqueous solutions are detergent solutions of anionic or cationic surfactants, solutions of complexing or chelating agents, buffer solutions or antioxidant solutions. Most preferably the pressurized fluid is carbon dioxide and the cosolvent is water or an aqueous solution.

MECHANICAL ENGINEERING - Preferred Apparatus: The nozzles (13) generate one or more conical or flat jets. The means of separation (15) is preferably a semi-cylindrical openwork filter.

Preferred Method: The drum or basket is rotated with the direction of rotation periodically reversed and also given a pendulum movement. Cycles of compression/decompression with variation 10-100 bars are carried out at intervals of 10 seconds to 10 minutes. The fluid is additionally subjected to ultrasound in the range 20 kHz to 100 MHZ (either 20-1000 kHz or 1-100 MHZ) for 1 to 60 minutes. After the cleaning process the fluid and the extracts are separated in one or more stages of adsorption and/or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

liquefaction and/or (re)distillation and the fluid is recycled. When the container is depressurized, all or part of the fluid is replaced by another chemically inert fluid of weaker enthalpy such as nitrogen, helium, neon or dry air.



Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 14687221

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :

2 815 559

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

00 13453

(51) Int Cl⁷ : B 08 B 7/00, B 08 B 5/02, 3/06, B 01 D 11/00, B 01 J 3/04

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.10.00.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.04.02 Bulletin 02/17.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de caractère scientifique technique et industriel — FR.

(72) Inventeur(s) : BARTH FREDERIC, BASSAN SERGE, LUMIA GUY et PERRE GUY.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVATOME.

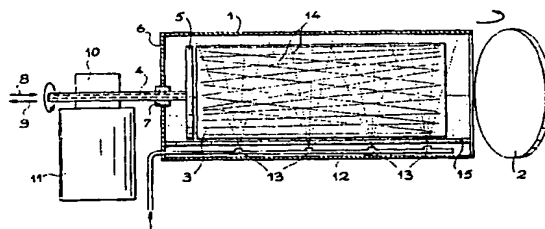
(54) PROCÉDE, DISPOSITIF ET INSTALLATION DE NETTOYAGE DE PIÉCES CONTAMINÉES, PAR UN FLUIDE DENSE SOUS PRESSION.

(57) La présente invention est relative à un procédé de nettoyage de pièces contaminées, polluées, souillées, par un fluide dense sous pression, en particulier par un fluide supercritique, tel que le gaz carbonique CO₂ supercritique.

L'invention concerne également un dispositif et une installation de nettoyage de pièces contaminées, par un fluide dense sous pression, en particulier par un fluide supercritique.

Le dispositif de nettoyage comprend :

- une enceinte fermée sous pression (1);
- un tambour ou panier (3) placé à l'intérieur de l'enceinte fermée et recevant les pièces à nettoyer, ledit tambour ou panier étant mis en mouvement par un arbre (4) en prise directe avec des moyens d'entraînement (11) situés à l'extérieur de l'enceinte (1);
- des moyens (12, 13) pour soumettre les pièces à l'action d'un jet à grande vitesse du fluide dense;
- des moyens (15) pour séparer en continu dans l'enceinte fermée les particules solides et/ou liquides insolubles dans le fluide, du fluide dense sous pression.



FR 2 815 559 - A1



BEST AVAILABLE COPY

PROCEDE, DISPOSITIF ET INSTALLATION
DE NETTOYAGE DE PIECES CONTAMINEES,
PAR UN FLUIDE DENSE SOUS PRESSION

5

DESCRIPTION

La présente invention est relative à un procédé de nettoyage de pièces contaminées, polluées, souillées, par un fluide dense sous pression, en particulier par un fluide supercritique, tel que le gaz carbonique CO₂ supercritique.

L'invention concerne également un dispositif et une installation de nettoyage de pièces contaminées, par un fluide dense sous pression, en particulier par un fluide supercritique.

Le domaine technique de l'invention peut, de manière générale, être défini comme celui du nettoyage de pièces souillées, contaminées, polluées.

Le nettoyage de matériaux et pièces est une étape fondamentale dans la confection et l'élaboration de produits intermédiaires ou finaux dans un nombre très important d'industries diverses et variées englobant des secteurs, tels que l'industrie automobile, la mécanique fine, l'électronique, l'horlogerie, la connectique, l'informatique, l'industrie aéronautique, le matériel médical, l'emballage, qui utilisent de multiples alliages, tels que les aciers, aciers inoxydables, aluminium et cuivre, et des secteurs, tels que l'optique et l'armement, qui peuvent utiliser, outre ces alliages,

des matériaux composites, comme des polycarbonates et des verres à base de borosilicates, etc..

Le nettoyage des pièces et matériaux est notamment une nécessité, avant ou durant les opérations d'usinage, de fabrication, de montage, d'assemblage, de collage, d'application de peinture, de vernis, d'enrobage ; de traitement de surface, de chromage, de dépôt physique en phase vapeur.

Ainsi, notamment, que ce soit pendant ou à la fin de l'assemblage, des étapes successives de nettoyage sont requises et nécessitent l'utilisation de produits chimiques pour dégraisser, par exemple dans le cas des alliages, préparer une surface ou déliant, par exemple dans le cas des matériaux composites.

Les techniques de nettoyage, jusqu'alors couramment utilisées, consistent à mettre en œuvre des solvants organiques, ou détergents ou tensioactifs en solutions aqueuses par trempage, aspersion ou essuyage.

Les solvants employés diffèrent notamment, selon la nature du polluant, contaminant, à disperser.

Les solvants organiques les plus couramment utilisés sont : les hydrocarbures ; les alcanes, les alcènes et alcynes halogénés (chlorés et/ou fluorés), tels que le trichloroéthylène, le dichlorométhane et autres CFC et HCFC ; les alcools et l'éthylène glycol.

Ces solvants ont répondu aux besoins des industries en terme d'efficacité de nettoyage ou en terme d'universalité, notamment vis-à-vis de nombreuses formulations d'agents lubrifiants, comme les huiles de formages, d'usinages, de trempes, de protections ; les

fluides hydrosolubles émulsifiables ou utilisés en tant que tel et les agents de moulage.

L'utilisation de ces solvants présente, cependant, de nombreux inconvénients, suite à leur mise en œuvre : inconvénients d'autant plus lourds que cette utilisation génère des volumes importants de déchets qui doivent être traités ou détruits. A titre d'exemple, aux Etats-Unis, la production cumulée de déchets induits par les solvants organiques de nettoyage dans l'ensemble des industries, à savoir, nettoyage, traitement de surface, fabriques de machines, traitements de métaux, peintures, matières plastiques, atteignait, au début des années 1990, plus de 340 000 tonnes par an.

En outre, ces solvants induisent des nuisances, aussi bien pour les opérateurs qui les mettent en œuvre, tels que risque d'inhalation, obligation du port du masque, risque d'explosion, que pour l'environnement.

De plus, les équipements industriels doivent être adaptés à l'utilisation de ces solvants dont certains sont explosifs, ce qui oblige un contrôle de l'atmosphère, un équipement électrique ADF (Anti Déflagrant), des ventilations poussées et une bonne étanchéité.

Par ailleurs, le coût de ces solvants peut être relativement élevé, tandis qu'ils ne permettent pas toujours d'atteindre les états, dits « d'ultrapropreté », requis pour certains matériaux, notamment dans l'industrie aéronautique.

Comme on l'a déjà indiqué plus haut, les opérations de nettoyage par ces solvants génèrent des volumes importants d'effluents et il existe généralement une obligation pour l'utilisateur de
5 prévoir un recyclage des solvants, ainsi que des solutions aqueuses, détergents, ou une installation de traitement de ceux-ci, de façon à respecter la réglementation concernant les rejets.

En effet, au début des années 1990, une prise
10 de conscience des nations, couplée aux progrès scientifiques sur le rôle de la protection des couches atmosphériques, a conduit à la définition de protocoles : Montréal en 1987, Rio en 1995 et Kyoto en 1997, visant, respectivement, la protection de la
15 stratosphère, de la troposphère et la limitation de l'effet de serre.

En particulier, le protocole de Montréal, mis en place par la plupart des nations industrielles, a pour but de limiter les rejets de COV ou Composés
20 Organiques Volatils, responsables de la destruction de la couche d'ozone. L'objectif est d'aboutir à un rejet zéro de ces COV en 2015, que se soient pour les anciennes installations en service ou pour les nouvelles installations en construction.

Les protocoles de Montréal et de Rio
25 prévoient, en outre, une interdiction totale à l'horizon 2015 pour certains solvants, qui impose de prévoir leur remplacement. C'est la raison pour laquelle, afin de remédier aux inconvénients des
30 procédés et produits de nettoyage, décrits plus haut, et de satisfaire aux exigences légales et

réglementaires, l'utilisation des fluides à l'état dense sous pression, gaz, liquide ou supercritique, pour le nettoyage de pièces, a été envisagée et étudiée.

5 En effet, ces fluides présentent des propriétés solvantes leur permettant de se substituer à nombre de solvants courants employés dans les techniques de nettoyage.

10 De plus, les qualités particulières de ces fluides permettent de mettre au point des procédés respectueux de l'environnement et générant de faibles quantités de rejets.

15 En particulier, le nettoyage par le CO₂ dense, gaz, liquide ou supercritique a été très largement étudié et développé et a atteint le stade industriel. Les procédés de nettoyage par le CO₂ ont été mis au point pour des composants variés qui vont depuis les pièces simples automobiles ou aéronautiques, jusqu'à des circuits complexes, tels que les composants
20 électroniques, les systèmes optiques ou les gyroscopes de missiles.

25 Le nettoyage par le fluide supercritique, tel que le CO₂, peut être réalisé par simple trempage, immersion dans le fluide supercritique, éventuellement agité par des pales, ou bien les pièces à nettoyer peuvent être soumises à l'action de jets du fluide supercritique.

30 Il a été aussi proposé d'agiter les pièces à nettoyer en les plaçant dans un panier interne à l'autoclave sous pression, ce panier étant mis en mouvement par une couronne dotée de buses pulvérisant

le fluide à grande vitesse, créant ainsi la force de réaction nécessaire.

Les documents US-A-5 267 455 et US-A-5 412 958, sont relatifs à une installation de nettoyage à sec, utilisant un fluide supercritique, tel que le CO₂, dans laquelle les pièces à nettoyer sont placées dans un tambour ou panier tournant à l'intérieur d'un autoclave.

Le tambour ou panier tournant est supporté par deux ensembles de rouleaux et est couplé magnétiquement à un moteur, de préférence électrique. Il est indiqué, de manière générale, que d'autres moyens d'entraînement sont possibles, mais ils ne sont pas décrits. L'autoclave ne compte ni filtre, ni dispositif de pulvérisation.

Les procédés et dispositifs existants de nettoyage par un fluide dense sous pression, en particulier supercritique, ne permettent pas d'obtenir un nettoyage suffisant des pièces ou matériaux contaminés, même si les pièces sont placées dans un panier tournant ou bien soumises à l'action d'un jet sous pression.

Par ailleurs, les procédés et dispositifs de l'art antérieur ne sont à même d'assurer le nettoyage que de faibles quantités de matériaux et des pièces de petite taille et de poids peu important.

En outre, le problème de la recontamination des pièces nettoyées par les particules solides et/ou les particules liquides de contaminant, insolubles dans le fluide dense, qui se redéposent sur les pièces

propres, n'est résolu par aucun des procédés et dispositifs de l'art antérieur.

Il existe donc un besoin pour un procédé et un dispositif de nettoyage par un fluide dense sous
5 pression - qui permette d'obtenir un nettoyage parfait et ce même de pièces de grande taille et de poids élevé et de grandes quantités de matériaux.

Il existe, en outre, un besoin pour un procédé et un dispositif de nettoyage par un fluide dense sous
10 pression, qui évite la (re)contamination des pièces nettoyées par redéposition des particules solides et/ou liquides.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé et un dispositif de nettoyage par un fluide
15 dense sous pression, qui réponde, entre autres, aux besoins mentionnés ci-dessus.

Le but de la présente invention est encore de fournir un procédé et un dispositif de nettoyage par un fluide sous pression, qui ne présente pas les
20 inconvénients, limitations, défauts et désavantages des procédés et dispositifs de l'art antérieur et qui résolve les problèmes de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à la présente invention, par un procédé de
25 nettoyage de pièces contaminées, par mise en contact avec un fluide dense sous pression, dans lequel :

- les pièces à nettoyer sont placées dans un tambour ou panier à l'intérieur d'une enceinte sous pression contenant le fluide dense sous pression, ledit
30 tambour ou panier étant mis en mouvement par un arbre

en prise directe avec des moyens d'entraînement situés à l'extérieur de l'enceinte ;

- les pièces sont soumises, en outre, simultanément, à l'action d'un jet à grande vitesse du
5 fluide dense ;

- les particules solides et/ou liquides, insolubles dans le fluide dense, essentiellement générées par le nettoyage sont, simultanément, séparées en continu du fluide dense par des moyens de séparation
10 prévus à l'intérieur de l'enceinte.

Le procédé, selon l'invention, associe plusieurs effets mécaniques à la simple mise en contact, ou simple trempage, des pièces polluées, contaminées, avec le fluide dense sous pression, ces
15 effets mécaniques sont, respectivement, l'effet d'agitation, de brassage dû au mouvement du panier ou du tambour dans lequel se trouvent les pièces et, d'autre part, l'effet de décapage dû à l'impact des jets de fluide dense à grande vitesse sur les pièces.
20 Ce jet à grande vitesse permet de parfaire le nettoyage et d'éliminer toute contamination résiduelle des pièces.

De plus, du fait que le panier ou tambour mis en mouvement par un arbre en prise directe avec des
25 moyens d'entraînement, il n'existe aucune limitation à la quantité et au poids des pièces qui peuvent être nettoyées, comme c'est le cas lorsque le panier, généralement tournant, est actionné par un système magnétique, par exemple. En d'autres termes, le fait
30 que l'arbre soit en prise directe avec les moyens d'entraînement permet d'assurer un couple quasi

illimité, qui ne dépend que de la puissance des moyens d'entraînement, tels qu'un moteur électrique, assurant les mouvements généralement de rotation.

Le procédé selon l'invention supprime toutes
5 les limitations de couple à laquelle on se trouve confronté dans les procédés où l'agitation est assurée par des pales, par entraînement magnétique ou encore par un système basé sur des forces de réaction dues à des jets de fluide.

10 En outre, la séparation en continu, simultanée, pendant le nettoyage, des particules solides et/ou liquides insolubles dans le fluide dense par des moyens de séparation prévus à l'intérieur même de l'enceinte sous pression, permet de piéger les
15 contaminants et/ou polluants extraits, générés par le nettoyage, l'action d'agitation, et l'effet des jets à grande vitesse et d'éviter le redépôt des contaminants et/ou polluants sur les pièces en cours de nettoyage et déjà propres.

20 La combinaison de l'action du ou des jet(s), de l'agitation due au mouvement du panier tournant, et de la séparation en continu des particules solides et/ou liquides insolubles dans le fluide dense, résulte en un accroissement inattendu des performances de
25 nettoyage par un fluide dense sous pression par rapport aux procédés de l'art antérieur.

Ces performances améliorées sont obtenues sans limitation de charge sur une quantité et/ou un poids de pièces nettement plus élevé, grâce à la mise en
30 mouvement du panier ou tambour par un axe ou arbre en

prise directe avec les moyens d'entraînement, tels qu'un moteur.

Le tambour ou panier peut être animé d'un mouvement de rotation ; le sens de rotation pouvant
5 être, éventuellement, périodiquement inversé.

Le tambour ou panier tournant peut aussi être animé d'un mouvement pendulaire.

La possibilité d'inverser le sens de rotation ou d'imprimer un mouvement pendulaire, par exemple, en
10 fonction du type de pièce à nettoyer, est précisément un des avantages apportés par la mise en mouvement du tambour ou panier tournant, à l'aide d'un arbre en prise directe.

Dans le procédé selon l'invention, par jet à
15 grande vitesse, on entend généralement une vitesse du fluide de 1 à 500 m/sec., qui permet d'assurer un décapage optimal de la pièce soumise à l'action de ce jet, c'est-à-dire heurtée par ce jet.

Lorsque le mouvement du panier ou tambour
20 tournant est un mouvement de rotation, la vitesse de rotation est généralement de 5 à 500 tours par minute.

Il est possible, selon l'invention, de maintenir des vitesses élevées, même pour des quantités et des poids importants de pièces à nettoyer.

25 La séparation en continu des particules solides et/ou liquides insolubles générées est généralement réalisée par une opération de filtration, éventuellement précédée, suivie ou associée à une opération d'absorption, ce qui assure une séparation et
30 un piégeage extrêmement efficace desdites particules solides et/ou liquides insolubles.

Selon l'invention, le fluide à l'état dense sous pression est, de préférence, mis en contact avec les pièces à nettoyer à une pression de 100 à 300 bars et à une température de 15 à 80°C, de préférence de 40
5 à 60°C. Les conditions de traitement sont nettement moins sévères que celles des procédés de l'art antérieur mettant en œuvre des fluides denses sous pression, ce qui entraîne un gain énergétique considérable pour le procédé de l'invention.

10 En outre, on obtient une efficacité de nettoyage voisine, voire supérieure, dans la plupart des cas, avec une durée de traitement beaucoup plus courte, par exemple, de 10 à 15 minutes, de nouveau cela se répercute de manière positive sur le coût
15 énergétique et financier du procédé.

Les conditions plus douces, à savoir basses températures, basses pressions et durée de traitement faible du procédé de l'invention, sont précisément dues à la combinaison, selon l'invention, de l'agitation
20 causée par le tambour ou panier en mouvement, de l'action du jet à grande vitesse de fluide dense, et de la séparation en continu des particules solides et/ou liquides insolubles dans le fluide, du fluide dense sous pression.

25 La mise en œuvre, selon l'invention, de telles conditions « douces » est particulièrement avantageuse pour le traitement de pièces mécaniquement et/ou thermiquement fragiles, telles que les pièces en polymères ou composites alliages/polymères dont le
30 nettoyage n'était pas ou difficilement possible par les procédés de l'art antérieur.

Enfin, le procédé selon l'invention présente, bien sûr, tous les avantages inhérents liés à l'utilisation pour le nettoyage d'un fluide dense sous pression, au lieu d'un solvant classique, notamment de
5 type hydrocarbure halogéné.

De préférence, ledit fluide dense sous pression est un fluide à l'état liquide et/ou supercritique, c'est-à-dire que le fluide dense est sous une pression et à une température, telle que le
10 fluide est à l'état liquide et/ou supercritique, de préférence encore le fluide est à l'état supercritique.

Ainsi, de manière plus précise, dans le procédé selon l'invention, on met en œuvre, par exemple, un composé gazeux, dans les conditions
15 normales de température et de pression, et on augmente sa masse volumique en augmentant sa pression. En modifiant également la température, on va se placer ainsi dans le domaine où le fluide se trouve à l'état dense et sous pression, de préférence, dans son état
20 liquide et/ou supercritique. Ce domaine peut être facilement déterminé par l'homme du métier, dans ce domaine de la technique.

Selon l'invention, on peut faire varier, de manière contrôlée, les propriétés extractives du fluide
25 en agissant sur les deux paramètres de température et de pression, tout en restant dans le domaine dense et sous pression, de préférence, le liquide et/ou supercritique du fluide en question : ainsi, l'augmentation de la pression et de la température
30 augmentent la capacité de solubilisation, tandis que la

diminution de la pression diminue la viscosité et augmente la diffusivité.

Ces deux caractéristiques permettent de maîtriser un fluide dont le pouvoir solvant est
5 modulable, en termes de solubilisation, notamment des composés légers polluants, contaminants, que l'on cherche à éliminer par le nettoyage, et en termes de cinétique d'extraction, notamment pour les polluants se trouvant dans la porosité du matériau, lorsqu'on
10 procède au nettoyage de pièces poreuses.

Ainsi, selon l'invention, on peut, lors du traitement, effectuer des cycles de compression/décompression, de préférence, très rapides avec, par exemple, une amplitude de la variation de
15 pression de 10 à 100 bars, et des intervalles de temps de 10 secondes à quelques minutes, par exemple, 10 minutes, le tout, par exemple, pendant une à quelques heures, par exemple, 10 heures.

On augmente ainsi la pénétration du fluide
20 solvant dans le matériau des pièces à nettoyer, ce qui a pour conséquence d'améliorer les performances du nettoyage.

Des avantages supplémentaires du procédé de l'invention découlent, pour l'essentiel, des
25 caractéristiques spécifiques des fluides à l'état dense sous pression, en particulier, supercritiques. Ces avantages s'ajoutent et sont amplifiés par les effets combinés d'agitation dans le panier ou tambour tournant, d'action du jet à grande vitesse et de
30 séparation, extraction, rétention de la contamination, effets combinés spécifiques du procédé de l'invention.

Le fluide utilisé peut être choisi, par exemple, parmi le dioxyde de carbone, l'hexafluorure de soufre, l'oxyde nitreux, le protoxyde d'azote, les alcanes légers ayant, par exemple, de 1 à 5 atomes de
5 carbone, tels que le méthane, l'éthane, le propane, le butane, l'isobutane, le pentane, les alcènes, comme l'éthylène et le propylène, ainsi que certains liquides organiques, comme le méthanol et l'éthanol, etc..

On peut bien sûr utiliser tout composé pouvant
10 présenter un état dense et sous pression, en particulier, supercritique, et dont l'utilisation reste compatible avec le ou les matériaux constitutifs des pièces à nettoyer.

Le dioxyde de carbone est préféré car il
15 présente l'avantage d'une mise en œuvre relativement facile : il est bon marché, non toxique, ininflammable et possède des conditions critiques facilement accessibles (pression critique : P_c de 7,3 Mpa et température critique T_c de 31,1°C).

Le CO_2 , à l'état dense sous pression, liquide
20 ou supercritique, solubilise la plupart des composés organiques de masses molaires inférieures ou égales à 2 000 g/mole. C'est donc un solvant excellent, notamment vis-à-vis des composés organiques, dits
25 « indésirables », formant l'essentiel des contaminants, et polluants.

Ce sont précisément ces propriétés qui en font un substitut intéressant aux solvants organiques.

La relative inertie chimique du CO_2 , à l'état
30 dense, le rend particulièrement apte à être mis en

œuvre dans un procédé visant à nettoyer des pièces sensibles ou fragiles.

De plus, la faible viscosité du CO_2 à l'état dense, ses coefficients de diffusion élevés et sa très faible tension interfaciale permettent le nettoyage de pièces complexes par leurs formes et leurs caractéristiques physiques, en particulier lorsqu'on se trouve en présence de phénomènes d'adsorption, que ce soit à la surface ou au cœur de la pièce.

On peut citer, en outre, parmi les avantages, d'utiliser le CO_2 , en remplacement des procédés classiquement mis en œuvre, utilisant des solvants organiques :

- une efficacité d'extraction quasi parfaite vis-à-vis des composés organiques, grâce à des caractéristiques physico-chimiques spécifiques ;

- un volume d'effluent résiduel quasi nul, strictement limité à la récupération des polluants extraits et au recyclage du CO_2 gaz épuré ;

- une économie importante, par exemple, que ce soit en terme de solvant, par l'absence de traitement ou de récupération d'effluents ou encore par l'utilisation de CO_2 peu onéreux ;

- un strict respect de l'environnement, au sens du protocole de Montréal et de Rio, puisque le procédé ne génère pas, ou très peu, d'effluents aqueux ;

- une absence totale de toxicité, vis-à-vis des utilisateurs par rapport à des agents nettoyants, comme le trichloréthylène ou autres ;

- une modularité du pouvoir solvant de la molécule variable en fonction des conditions d'utilisation, c'est-à-dire de la pression et de la température, permettant de s'adapter à la nature des produits polluants, contaminants, à éliminer, extraire et/ou à l'application recherchée.

Autrement dit, les deux caractéristiques de pression et de température permettent de maîtriser un fluide dont le pouvoir solvant est modulable en termes de solubilisation, notamment des composés contaminants, polluants, indésirables, des pièces et de cinétique d'extraction.

La grande volatilité du CO₂ aux conditions (pression et température) normales le caractérise comme un solvant sec, ne nécessitant pas d'étape de séchage, après nettoyage. De plus, le CO₂ ne laisse pas de trace résiduelle sur la pièce traitée, nettoyée.

Le traitement en atmosphère CO₂ peut permettre d'éviter les risques d'oxydation et d'améliorer l'état de surface final de la pièce.

De préférence, selon l'invention, un composé, dit « cosolvant », est ajouté au fluide dense, sous pression. L'addition d'un tel cosolvant à un fluide dense sous pression, dans le cadre spécifique d'un traitement de nettoyage, n'est ni décrite, ni suggérée, dans l'art antérieur.

Il a été constaté, de manière surprenante, selon l'invention, que l'addition d'un cosolvant au fluide dense, sous pression, permettait d'obtenir une extraction totale des composés organiques contaminants,

polluants, autrement dit, des composés indésirables, à partir des pièces à nettoyer.

L'ajout du cosolvant assure une extraction, élimination, sélective des composés organiques indésirables, tout en épargnant les composés constitutifs des pièces.

En d'autres termes, l'ajout d'un cosolvant approprié va permettre d'orienter la sélectivité de l'extraction, nettoyage, vers les polluants, contaminants et composés organiques indésirables, que l'on souhaite éliminer et extraire.

Selon l'invention, ledit cosolvant est choisi, par exemple, parmi l'eau, les solutions aqueuses, les alcools, par exemple, les alcools aliphatiques de 1 à 5 C, tels que l'éthanol, le méthanol, le butanol, les cétones, telles que l'acétone, et leurs mélanges.

Parmi les solutions aqueuses, on peut citer des solutions de détergents comme les tensioactifs anioniques et/ou cationiques, des solutions d'agents complexants, d'agents chélatants, des solutions tampons, par exemple de phosphate et/ou hydrogénophosphate, etc. ; des solutions d'antioxydants, telles que l'acide ascorbique, pour stabiliser le matériau.

Selon l'invention, ledit cosolvant est ajouté au fluide dense, sous pression, à raison de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,02 à 1 % en poids, de préférence encore de 0,02 à 0,1 % en poids.

Le cosolvant, s'il s'agit d'eau, peut se trouver en partie déjà présent dans les pièces à nettoyer, et l'on n'ajoutera alors dans le fluide

supercritique que la quantité nécessaire pour donner les concentrations mentionnées plus haut.

Tout type de pièce, sans limitation aucune, peut être traité par le procédé de l'invention. Le(les)
5 matériau(x) de ces pièces peut(vent) être organique(s), minéral ou autre. Les pièces peuvent être des pièces composites comprenant l'association de plusieurs matériaux.

Il est à noter que du fait des conditions
10 « douces » de température et de pression du procédé de l'invention, des pièces thermiquement et/ou mécaniquement fragiles peuvent être traitées par le procédé de l'invention.

De même, comme on l'a déjà indiqué, le procédé
15 de l'invention ne connaît pas de limitation quant à la taille et/ou au poids des pièces à traiter, en particulier, grâce au mode d'entraînement spécifique choisi.

Les matériaux, qui peuvent être nettoyés par
20 le procédé de l'invention, sont généralement des matériaux solides, tels que les métaux, les alliages métalliques, éventuellement plaqués, comme l'aluminium, le titane, l'acier, l'acier inoxydable, le cuivre, le laiton, et tout autre alliage, ou métal plaqué.

Les pièces en ces matériaux seront donc, par
25 exemple, des pièces aéronautiques, automobiles, des pièces d'horlogerie et de micromécaniques, des connecteurs électriques et électroniques, des composants en silicium de microélectronique, des outils
30 médicaux, etc..

Par « nettoyage », selon l'invention, on entend, de manière générale, l'élimination, l'extraction des composés polluants, contaminants indésirables, qui ne font pas normalement partie du
5 matériau constitutif des pièces.

Ces composés polluants, contaminants, à extraire peuvent se trouver aussi bien à la surface de la pièce, mais ils peuvent aussi se trouver à l'intérieur du matériau de la pièce, au sein même, par
10 exemple, de sa porosité.

Le procédé, selon l'invention, permet de nettoyer les pièces de tout composé inorganique et organique polluant, contaminant se trouvant dans ou sur la pièce.

15 Les composés inorganiques et/ou organiques peuvent être des produits présents accidentellement ou naturellement sur les pièces, mais ils peuvent être aussi, en particulier, des produits introduits dans et/ou appliqués sur les pièces, lors d'opérations
20 précédentes, entrant dans leur processus de fabrication et/ou d'assemblage.

Dans le cas des métaux, il pourra s'agir notamment d'huiles utilisées dans le travail des métaux, telles que des huiles de coupe, d'usinage, de
25 trempe et de teinture.

Les composés inorganiques extraits éliminés par le procédé de nettoyage, selon l'invention, sont par exemple des métaux ou métalloïdes libres ou des composés de métaux ou de métalloïdes.

30 Par composés de métaux ou de métalloïdes, on entend tous les composés dérivés de ces métaux ou

métalloïdes, en particulier, leurs oxydes ou sels, les dérivés organométalliques, etc.. Parmi les sels, on peut citer les nitrates, les sulfates, les chlorures, etc., hydratés ou non.

5 Il s'est avéré que le procédé selon l'invention était particulièrement efficace pour extraire, éliminer, des sels métalliques à partir de matériaux.

Ces métaux et métalloïdes libres ou sous forme
10 de leurs composés peuvent être présents sous la forme de leurs isotopes radioactifs ou non.

Le procédé selon l'invention est donc particulièrement intéressant dans le cadre de la décontamination de matériaux contaminés par des
15 produits radioactifs, par exemple, des composés organiques, contaminés par des radioéléments comme du strontium, césium, iode, américium, plutonium, uranium, thorium, des composés organiques tritiés, etc..

Les composés organiques, qui peuvent aussi
20 être éliminés par le procédé selon l'invention, sont tous les composés organiques susceptibles de se trouver dans ou sur le matériau des pièces accidentellement, naturellement ou à des fins, autres, par exemple, lors de traitements entrant dans leur processus de
25 fabrication et/ou d'assemblage.

Parmi ces composés organiques, on peut citer les lubrifiants peu visqueux du type huiles de coupes comme la Mobil Mobilube®, Mobil DTE 24®, Castrol Variocut B27+®, les huiles de paraffine comme Shell
30 Neatcut XF15®, les huiles d'usinages d'hydrosolubles ou

en émulsion comme Castrol Alusol B[®] (minérale),
Peralube 7000[®], Century oils Tracent LM2[®] (minérale),
Cimstar 560[®], Ardrex 970-P25E[®], Renoform MBO 2728[®], les
films anticorrosion comme Shell Ensis Fluid[®] SDC E ou G,
5 Brent Ardrex 3961[®], Tectyl 800D[®], BP thermacote[®], les
huiles hydrauliques comme Monsanto Skydrol[®], Texaco
Regal oil R & O-32[®], Nynäs P89-44101[®], les huiles de
teintures comme Drawsol 2345 N[®], Stratus 250[®], Uniq DP
101[®], Ardrex 3140[®], les huiles siliconées comme Dow
10 Corning 180 cst[®], les graisses comme Cetyl alcool,
Molykote Gn+[®]..., les composés assurant le liant lors de
la mise en forme de pièces composites comme Freekote
700 NC[®], les paraffines, etc..

Enfin, les acides gras provenant, par exemple,
15 de traces de doigts sur les matériaux optiques peuvent
être également cités.

Les gammes de température et de pression mises
en œuvre au cours de l'opération de nettoyage peuvent
varier, à la condition que le fluide reste toujours un
20 fluide dense sous pression, de préférence, dans un état
liquide et/ou supercritique, de même, comme on l'a
indiqué plus haut, on peut effectuer des cycles de
compression/décompression.

Les gammes de température et de pression sont
25 fonction, en particulier, de la nature du fluide
utilisé.

Ces gammes de température et de pression ont
déjà été mentionnées ci-dessus et s'appliquent, en
particulier, au CO₂.

Après avoir atteint l'équilibre, par exemple après de 5 à 60 minutes, on peut considérer que l'extraction, l'élimination des polluants, contaminants, est totale avec une efficacité quasi totale, par exemple de plus de 99,9 %.

Les efficacités d'extraction d'élimination des contaminants, polluants, de nettoyage sont, dans tous les cas, très élevés, quels que soient les polluants, contaminants.

5 Le taux de solvant utilisé, c'est-à-dire le poids de fluide dense - solvant, de préférence, liquide et/ou supercritique, mis en œuvre par rapport à la surface de la ou des pièce(s) à nettoyer, peut varier de 0 à 100 kg de fluide/cm² de pièce(s). Selon un
10 avantage supplémentaire de l'invention, le taux de solvant utilisé est nettement inférieur, grâce aux effets de l'agitation, et des jets de fluide, à celui de l'art antérieur.

 Avantageusement, le procédé selon l'invention
15 comprend, suite au nettoyage, un recyclage du fluide, après une ou plusieurs étapes de séparation physico-chimiques permettant de séparer le fluide des extraits, et le fluide sous forme gazeuse est recyclé, reconditionné vers l'étape de nettoyage, vers
20 l'enceinte sous pression.

 Les étapes de séparation ne doivent pas être confondues avec la séparation des particules solides et/ou liquides insolubles dans le fluide, générées par le nettoyage, qui a lieu en continu lors de l'opération
25 de nettoyage, proprement dite, et à l'intérieur même de l'enceinte sous pression. Ces étapes de séparation concernent des fractions solubles dans le fluide.

 De manière classique, les premières étapes de séparation consistent en une diminution de la masse
30 volumique du fluide par une série de détentes et

THIS PAGE BLANK (USPTO)

physicochimiques, dans lesquelles on diminue la masse volumique du fluide, par exemple par une série de détente et de réchauffages successifs au nombre, de préférence, de 1 à 3, afin de se rapprocher de l'état gazeux.

Les conditions régnant dans ces étapes successives seront, par exemple, les suivantes : 90 bars et 50°C, 70 bars et 40°C et 50 bars et 40°C.

Du fait que le pouvoir isolant du fluide diminue, on récupère ainsi les extraits précédemment solubilisés lors de l'étape de nettoyage ou d'extraction.

Ces extraits se présentent sous la forme de liquides concentrés plus ou moins fluides, et peuvent être spécifiquement traités et, généralement ils sont détruits.

Le gaz obtenu à l'issue de la séparation est, de préférence, recyclé vers l'étape de nettoyage, d'extraction, où il est reconditionné, afin de le remettre dans des conditions de température et de pression pour qu'il soit dans un état supercritique, le gaz peut ainsi être tout d'abord refroidi à la pression atmosphérique, stocké sous forme liquide, puis réchauffé et comprimé avant d'être envoyé dans le procédé de nettoyage ou d'extraction, proprement dit.

Avant son recyclage, le fluide est, de préférence, purifié par une ou plusieurs étapes d'adsorption et/ou de liquéfaction et/ou distillation. L'adsorption peut être réalisée, par exemple, par du charbon actif ou tout autre agent adsorbant, tel que la Zéolithe® et la (re)distillation est, de préférence

effectuée à l'aide du dispositif spécifique décrit dans le document FR 85 131246. Cette purification effectuée par adsorption, par exemple, par passage sur charbon actif et/ou par distillation et/ou par liquéfaction
5 permet d'éliminer les traces de produits organiques volatils et/ou non solubles dans le CO₂ et entraînées mécaniquement par celui-ci lors des étapes précédentes de séparation.

En effet, une purification poussée du gaz est
10 généralement nécessaire, sous peine de réduire grandement les performances d'extraction et/ou de nettoyage.

Au terme du nettoyage, c'est-à-dire lorsque l'on estime que les contaminants, polluants ont été
15 éliminés au degré voulu, on procède, à une étape finale, de détente, dépressurisation ou décompression de l'enceinte sous pression avec les pièces nettoyées qui s'y trouvent.

Avantageusement, selon l'invention, on
20 remplace au cours de cette détente, tout ou partie du fluide dense sous pression (fluide initial) par un autre fluide d'enthalpie plus faible et chimiquement inerte. Dans le cas, par exemple, du CO₂, cet autre fluide, inerte chimiquement, pourra être choisi parmi
25 l'azote, l'hélium, le néon et l'air sec, etc..

On pourra, par exemple, réaliser une première dépressurisation, détente, du fluide dense sous pression depuis les pressions et températures régnant lors du nettoyage, à savoir 100 bars et 300 bars et 15
30 à 80°C, jusqu'à une pression et température, respectivement d'environ 50 bars et 10 à 20°C et pour

une durée de 5 minutes pour la première détente, puis introduire l'autre fluide ou fluide de remplacement d'enthalpie plus faible dans l'enceinte, afin d'y remplacer tout ou partie, par exemple de 50 % à 100 %
5 du fluide initial, l'introduction du fluide de remplacement (gazeux et inerte) se faisant à une température de 20 à 60°C et à une pression de 50 à 150 bars.

Une régulation pourra s'opérer entre la
10 température de la paroi (à l'aide d'une sonde) et le pourcentage d'ouverture de la vanne de détente.

On poursuit ensuite la détente jusqu'à la pression atmosphérique et une température de 50 à 10°C.

Il est évident qu'on pourra aussi observer
15 plusieurs paliers en diminuant la pression et introduire chaque fois du gaz de remplacement.

On résout ainsi l'un des problèmes rencontrés jusqu'alors avec les procédés de nettoyage de pièces contaminées, par un fluide dense sous pression, qui est
20 le temps nécessaire pour dépressuriser ou détendre l'enceinte dans laquelle s'est opérée le nettoyage des pièces. En effet, lors de la détente ou dépressurisation, un fluide sous pression présente une enthalpie, spécifique à chaque corps, dont l'effet va
25 se traduire par une consommation importante de calories lors de son changement d'état (de supercritique à gazeux). Ainsi, pour du CO₂ dont la pression est comprise entre 100 et 300 bars et à une température voisine de 40°C, la dépressurisation jusqu'à la
30 pression atmosphérique, si elle est menée très rapidement, par exemple de 2 à 5', va provoquer une

chute très importante de la température jusqu'à des
niveaux pouvant aller jusqu'à -50°C . A cette
température, le CO_2 va passer à l'état solide, via
l'état liquide, formant ainsi de la carboglace qui va
5 s'avérer très difficile à éliminer rapidement. On va se
trouver avec les pièces propres piégées dans un
« glaçon » de taille importante et qui demandera
plusieurs dizaines de minutes - à titre d'exemple,
d'une vingtaine de minutes jusqu'à quelques heures si
10 on considère une enceinte de plusieurs centaines de
litres - pour disparaître en se sublimant. De plus, ces
pièces très froides risquent de provoquer une
condensation de la vapeur d'eau, contenue dans l'air
ambiant, à la surface de celles-ci, annulant un des
15 intérêts de ce procédé qui consiste à réaliser un
nettoyage sans opérations de séchage. Cette
humidification consécutive à une dépressurisation trop
rapide pourrait s'avérer dommageable dans le cas de
pièces sensibles à l'oxydation et à la corrosion comme
20 l'aluminium, par exemple. Enfin, un allongement du
temps de détente pour éviter ce problème peut nuire à
l'intérêt du procédé dans la mesure où l'on rallonge le
temps de traitement d'un temps aussi long pour la
détente. Ainsi, pour des temps de nettoyage de l'ordre
25 de 15 minutes, il paraît rédhibitoire de soumettre les
pièces à plus de 15 minutes, au minimum, de temps de
détente, ce qui accroît la durée totale du procédé d'au
moins un facteur 2. De même, pour des temps plus longs,
de l'ordre de 20 à 40 minutes pour l'opération de
30 nettoyage uniquement, un temps de détente ou
dépressurisation de plus de 15 minutes porterait le

temps de traitement global du procédé depuis le chargement jusqu'au déchargement des pièces dans l'autoclave aux environs d'une heure ou plus, ce qui peut s'avérer pénalisant pour les rythmes généralement
5 admis dans une chaîne de montage à partir des pièces ainsi nettoyées.

On résout donc ce problème en substituant, lors de la détente, un autre fluide comme de l'azote, de l'hélium, du néon ou de l'air sec, etc. au fluide
10 initialement présent dans l'enceinte, tel que le CO_2 . En effet, l'enthalpie plus faible du fluide de remplacement a pour conséquence un abaissement moindre de la température lors de sa dépressurisation dans les mêmes conditions que celles mises en œuvre pour le
15 fluide initial, conditions qui sont, par exemple, celles décrites précédemment pour le CO_2 . Ainsi, pour des temps de détente de l'ordre de quelques minutes ou du même ordre de grandeur que ceux appliqués avec le fluide initial, tel que le CO_2 , seul, l'abaissement de
20 la température en présence du fluide de remplacement, tel que l'azote, est plus faible et se maintient au-dessus de la température de solification de la vapeur d'eau.

La différence de propriété physique entre les
25 deux fluides, initial et de remplacement, tels que le CO_2 et le N_2 , permet d'envisager des temps de purge beaucoup plus rapide qu'avec le fluide initial, tel que le CO_2 , seul, le tout pour atteindre des températures internes de l'autoclave et des pièces soumises au
30 nettoyage toujours positives. On obtient ainsi des pièces sèches où la vapeur d'eau de l'air ambiant ne se

condense pas à leurs surfaces, ceci afin d'éviter tout risque de corrosion.

L'invention concerne également un dispositif de nettoyage de pièces contaminées, par un fluide dense
5 sous pression, comprenant :

- une enceinte fermée sous pression ;
- un tambour ou panier tournant placé à l'intérieur de l'enceinte fermée recevant les pièces à nettoyer et mis en mouvement par un arbre en prise
10 directe avec des moyens d'entraînement
- des moyens pour soumettre les pièces à l'action d'un jet à grande vitesse du fluide dense ;
- des moyens pour séparer en continu dans l'enceinte fermée les particules solides et/ou liquides
15 solubles du fluide dense sous pression.

L'invention concerne, en outre, une installation de nettoyage comprenant le dispositif.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description suivante, faite en référence aux
20 dessins joints, dans lesquels :

- la figure 1 représente, de manière schématique, une vue latérale en coupe d'un exemple de dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention ;
- 25 - la figure 2 représente, de manière schématique, une vue latérale en coupe d'un exemple d'installation pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

Un exemple de dispositif selon l'invention est
30 décrit sur la figure 1.

Il est bien évident que le dispositif représenté n'est donné à titre illustratif et nullement limitatif et que diverses variations sont possibles à partir de celui-ci, concernant, par exemple, la forme et la taille des divers éléments composant le dispositif.

Le dispositif comprend, tout d'abord, une enceinte fermée étanche (1), plus couramment nommée autoclave, susceptible d'être mise sous pression et pouvant donc résister aux pressions de travail, mises en œuvre selon l'invention.

L'enceinte ou autoclave (1) sera donc conçu pour résister à des pressions, généralement égales ou supérieures à 120 bars. De même, le matériau utilisé pour fabriquer l'autoclave est, de préférence, un matériau compatible avec une mise en contact avec un fluide dense sous pression, ainsi, l'enceinte sera-t-elle généralement en acier inoxydable.

L'enceinte ou l'autoclave a généralement, comme montré sur la figure 1, une forme de cylindre droit, d'un diamètre, de préférence, de 1 à quelques dizaines de centimètres, par exemple 10 cm jusqu'à 1 à plusieurs mètres, par exemple 20 m ; et d'une longueur de quelques dizaines de cm, par exemple 20 cm à plusieurs m, par exemple, 20 m.

Le volume de l'autoclave est variable selon les pièces à nettoyer et sera, par exemple, de 1 l à 10 m³, mais ne connaît pas, en principe, de limitation, conformément à l'invention.

L'autoclave ou enceinte cylindrique est placé, de préférence, de façon à ce que son axe principal et

ses génératrices soient horizontaux. Cette disposition permet un chargement facile des pièces à nettoyer. Dans ce but, une des bases circulaires du cylindre, de préférence, opposée aux moyens d'entraînement, forme
5 une porte (2) de chargement-déchargement, de préférence dotée d'un système d'ouverture-fermeture rapide, permettant un chargement et un déchargement rapide et frontal des pièces. Pour les besoins spécifiques de certains utilisateurs, l'autoclave peut être positionné
10 verticalement, tout en conservant l'ensemble des dispositifs d'ouverture fermeture rapide.

L'autoclave ou enceinte est généralement pourvu d'une double enveloppe (non représentée) alimentée en fluide caloporteur permettant de régler la
15 température à l'intérieur de l'enceinte dans les plages de températures requises, notamment supercritiques.

Selon l'invention, à l'intérieur de l'enceinte ou autoclave, se trouve un panier ou tambour en mouvement (3), dans lequel sont placées les pièces à
20 traiter.

Généralement, ce tambour ou panier (3) est un tambour ou panier tournant, c'est-à-dire qu'il est animé d'un mouvement de rotation.

La vitesse de rotation peut aller, par
25 exemple, de 5 à 500 tours par minutes, le mouvement de rotation peut être périodiquement inversé. Le mouvement peut aussi être pendulaire.

Ce tambour ou panier tournant est, de même que l'autoclave, généralement sous la forme d'un cylindre
30 droit, horizontal, dont l'axe principal (de rotation) se confond, de préférence, avec l'axe principal de

l'autoclave. L'autoclave et le panier se présentent donc comme deux cylindres droits horizontaux d'axe principal horizontal commun, le cylindre formant l'autoclave renfermant le cylindre de plus petite
5 taille formant le panier ou tambour.

A titre d'exemple, le tambour ou panier tournant a un diamètre de 1 à quelques dizaines de cm, par exemple 10 cm jusqu'à plusieurs mètres, par exemple, 5 m ; et une longueur de quelques dizaines de
10 cm, par exemple 20 cm à plusieurs mètres, par exemple, 20 m.

Grâce à son mode d'entraînement, décrit en détail plus loin, il n'existe, selon l'invention, aucune limitation sur le volume et/ou le poids des
15 pièces qui peuvent être reçues par le tambour tournant. La masse des pièces chargées pourra ainsi aller, par exemple, de 1 kg à 10 tonnes.

Ce tambour ou panier est ajouré, doté d'ouvertures de formes variables, il peut être, par
20 exemple, constitué d'un treillis ou d'une grille et défini ainsi une « cage d'écureuil », à mailles plus ou moins lâches.

Ce tambour ou panier est réalisé en un matériau supportant les conditions régnant dans
25 l'enceinte et le contact avec un fluide dense, sous pression, ce matériau est généralement analogue au matériau constituant l'autoclave.

Généralement, la ou les pièces sont disposées à l'intérieur du tambour ou panier tournant sur ou dans
30 des supports, tels que des pinces, des griffes, des « racks » ou des casiers, fixes ou mobiles, animés par

exemple, d'un mouvement de translation, de rotation ou autre. Le mouvement du ou des support(s) peut être imprimé par un arbre en prise directe ou indirecte avec les moyens d'entraînement, par exemple, avec le rotor
5 du moteur électrique, de préférence cet arbre est aussi l'arbre d'entraînement du tambour.

Le panier ou tambour est généralement mis en rotation autour de son axe horizontal, par l'intermédiaire d'un arbre horizontal (4) situé dans le
10 prolongement de l'axe horizontal du panier ou tambour cylindrique, et fixé à la base circulaire (5) du tambour, du côté opposé à la porte de chargement-déchargement (2) de l'autoclave (1).

Cet arbre traverse la ou les parois de
15 l'autoclave, à savoir la base circulaire du cylindre (6) opposée à la base formant porte (2) ou ouverture de chargement, au centre de celle-ci.

L'étanchéité à la traversée de la paroi de l'enceinte ou autoclave est assurée par un joint
20 tournant (7) étanche à la pression, jusqu'à une pression pouvant aller, par exemple jusqu'à 350 bars.

Cet arbre ou axe (7) qui peut être défini comme un axe ou arbre de transmission est, de préférence, un arbre ou axe creux, qui assure ainsi, de
25 manière commode, l'alimentation (8) de l'enceinte et du tambour en fluide dense sous pression, tel que le CO₂, ainsi que son évacuation (9).

L'arbre est en prise directe par l'intermédiaire d'un bloc de couplage (10) avec des
30 moyens d'entraînement, tels qu'un moteur électrique (11) de puissance adéquate, situé à l'extérieur de

l'enceinte. Un tel mode de mise en mouvement du panier tournant (3) permet de maintenir un couple très important, y compris pour mouvoir des charges, par exemple, métalliques, très lourdes.

5 La porte de chargement/déchargement de l'autoclave peut être elle-même dotée d'un orifice relié par un cordon flexible, résistant à la pression et n'entravant pas son mouvement, qui permet l'évacuation et/ou l'alimentation de l'autoclave en fluide dense
10 sous pression.

Le dispositif selon l'invention comprend, en outre, des moyens pour soumettre les pièces, simultanément à leur mise en contact avec le fluide ou à leur immersion dans le fluide dense sous pression, à
15 l'action d'un jet à grande vitesse du fluide dense sous pression.

Ces moyens sont constitués par une ou plusieurs buse(s) ou ajutage(s) d'aspersion de fluide à très grande vitesse, qui permettent un décapage
20 mécanique des surfaces. Ce second effet mécanique s'ajoute au premier effet mécanique dû au panier tournant et à l'effet solvant dû au fluide dense sous pression au contact des pièces. Il a, en effet, été montré que lors de la détente du fluide à travers un
25 restricteur, le fluide, tel que le CO₂, ne perd pas instantanément sa masse volumique. Celle-ci décroît rapidement, mais progressivement dans le jet en sortie de restricteur. La vitesse et l'énergie cinétique résiduelle s'avèrent suffisantes pour créer un effet
30 mécanique significatif pour extraire et décaper les

contaminants présents à la surface de pièces à nettoyer.

On peut alors profiter des qualités extractantes du fluide, tel que le CO₂, dans ce court laps de temps et du phénomène de jet associé à cette détente pour nettoyer ou parfaire le nettoyage de pièces.

La pression d'alimentation du fluide dense sous pression arrivant à la ou aux buse(s) est généralement de 10 à 500 bars. Dans ce cas, un différentiel de pression, généralement de 500 à 10 bars, peut être atteint entre la partie amont et la partie aval du dispositif de restricteur(s) ou buses.

La ou les buse(s) peut(vent) être fixe(s) ou mobile(s) et cette ou ces buse(s) peut(vent), de même, être placée(s) sur un ou plusieurs support(s) fixe(s) et/ou mobile(s).

Ce ou ces support(s) peut(vent) se présenter, par exemple, sous la forme de bras, rampes, couronnes ou autres, fixes ou animées d'un mouvement de rotation, de translation, par exemple, de type va et vient, ou autres.

Par exemple, les buses pourront être fixées sur un bras ou couronne tournoyante. Chacun des supports pourra porter de 1 à 100 buses, en fonction de la taille de l'autoclave et en fonction de la géométrie des pièces à nettoyer.

Ainsi, sur la figure 1, il est prévu une rampe unique fixe (12) portant 4 buses (13).

Chaque buse (13) pourra générer un ou plusieurs jets (14) de forme conique ou plate, balayant ainsi l'ensemble du panier et des pièces à nettoyer.

Si le ou les buses et/ou leur support
5 est(sont) en mouvement, ce dernier est imprimé par un arbre en prise directe ou indirecte avec les moyens d'entraînement, par exemple, avec le rotor du moteur électrique.

Le mouvement de la ou des buse(s) et/ou de
10 leur(s) support(s) peut être associé, outre au mouvement du panier ou tambour, au mouvement du support des pièces, ce qui permet d'exposer l'ensemble des différentes faces à nettoyer, à l'effet du ou des jets sous un ou plusieurs angles : cela est particulièrement
15 intéressant dans le cas du nettoyage de pièces complexes.

Enfin, la ou les buses peuvent être alimentées en fluide dense sous pression, tel que le CO₂, soit par le circuit principal, c'est-à-dire par le même circuit
20 qui permet le remplissage de l'autoclave par l'arbre creux (voir description de l'installation, ci-dessous) et sa pompe de compression, soit par un circuit secondaire, dans lequel tout ou partie du fluide, tel que le CO₂, est recyclé par une pompe annexe de
25 recirculation.

Le dispositif selon l'invention comporte également des moyens pour séparer en continu, à l'intérieur même de l'enceinte fermée, les particules solides et/ou liquides du fluide dense sous pression.
30 Ces moyens de séparation ont pour but de piéger les particules solides et/ou liquides insolubles de

contaminants ou autres, extraites, entraînées, de manière à éviter la recontamination des pièces nettoyées propres, par redépôt de ces particules.

Ces moyens sont généralement constitués par
5 des moyens de filtration, éventuellement combinés avec des moyens d'absorption. Les moyens de filtration prendront la forme d'un filtre, dit « filtre anti-redéposition » (15) ou « piège de pollution ». Il s'agit généralement d'un filtre de forme spécifique, de
10 préférence amovible, et métallique. Ce filtre pourra ainsi avoir une forme demi-cylindrique (voir la figure 1) et être doté de fenêtres ou fentes judicieusement orientées par rapport au sens de rotation du panier, ce qui permet de piéger notamment les particules solides,
15 telles que les particules métalliques et la fraction non-soluble des contaminants éliminés et d'éviter que ceux-ci ne se redéposent sur les pièces propres.

Autrement dit, les fenêtres ou fentes doivent être orientées selon le sens de rotation. Les
20 particules solides ou « chips » sont éliminées en partie par la force centrifuge due à la rotation de panier, selon que celui-ci tourne dans le sens des aiguilles d'une montre ou l'inverse, et ces fentes devront être tournées de manière à capter les
25 particules qui s'échappent du panier et des pièces en nettoyage vers le filtre sans pour autant les laisser s'échapper et retourner vers le panier pour recontaminer les pièces.

Le filtre pourra, en d'autres termes, se
30 présenter comme un filtre, par exemple, métallique en forme de demi-cercle ajouré par des fenêtres de formes

particulières, qui tiennent compte du sens de rotation, dans lequel une matière absorbante, telle que du papier ou du tissu absorbant, peut être éventuellement placée et qui permet de recueillir et de piéger des particules
5 liquides provenant de la fraction non soluble dans le fluide, tel que le CO_2 , mis en mouvement par l'agitation circulaire et/ou les effets mécaniques induits par la ou les rampe(s) de buse(s), ainsi que les particules solides, « chips » et « microchips » de métal et autre,
10 de formes totalement aléatoires, produites lors de l'usinage des pièces, en particulier métalliques, faisant l'objet d'une opération de nettoyage.

Ces particules sont « décollées » et mises en mouvement par l'agitation et l'effet des jets, dans la
15 partie inférieure ou la partie supérieure ou les deux parties de l'enceinte.

La figure 2 représente, de manière schématique, une vue latérale en coupe de l'installation selon l'invention.

20 Il est bien évident qu'une telle figure ne représente qu'un exemple de réalisation d'une installation et qu'elle n'est donnée qu'à titre illustratif et non limitatif.

Sur cette figure, sont représentés des moyens
25 de mise en contact de la ou des pièces à nettoyer sous la forme d'un extracteur ou autoclave (21). L'autoclave est semblable à celui décrit sur la figure 1, mais à des fins de simplification, on a représenté, sur la figure 2, l'autoclave, de manière schématique.

30 En fait, l'installation selon l'invention est sensiblement analogue à une installation classique pour

le traitement ou le nettoyage de pièces par un fluide dense sous pression, par exemple supercritique, sauf qu'elle met en œuvre en lieu et place des autoclaves classiques, un autoclave ou extracteur spécifique, tel
5 que décrit sur la figure 1.

L'installation, selon l'invention, possède donc tous les avantages inhérents au dispositif et au procédé selon l'invention, tels qu'ils ont déjà été indiqués.

10 A l'intérieur de l'enceinte, de l'autoclave, se trouve un panier ou tambour tournant (22) entraîné par un arbre (23) en prise directe avec les moyens d'entraînement, tels qu'un moteur électrique (24).

De même, éventuellement, l'autoclave peut être
15 également animé d'un mouvement, par exemple, de rotation, de préférence, en étant entraîné par le même arbre ou axe que le panier ou tambour tournant.

L'autoclave est capable de supporter la pression mise en œuvre dans le procédé de l'invention et il est également muni de moyens de chauffage et de
20 régulation de la température sous la forme, par exemple, d'une double enveloppe thermostatée (non représentée), dans laquelle circule un fluide caloporteur adéquat.

25 Le volume de l'autoclave est variable, il est fonction notamment du volume des pièces à traiter, il peut être facilement déterminé par l'homme du métier.

L'extracteur ou autoclave reçoit les pièces à nettoyer (25), qui sont placées, de préférence, sur un
30 ou plusieurs support(s) ou grille(s), à l'intérieur du panier ou tambour tournant (22).

Sur la figure 1, l'installation représentée ne comporte qu'un seul extracteur ou autoclave (21), il est bien évident que l'installation peut comprendre plusieurs extracteurs, par exemple, de 2 à 10, disposés, par exemple, en série.

L'installation comprend également des moyens pour amener un fluide, tel que du CO₂ à l'état dense et sous pression, par exemple à l'état supercritique.

Ainsi, sur la figure 1, le fluide, par exemple, du CO₂, en provenance d'une canalisation de recyclage (26), et/ou éventuellement d'un réservoir de stockage et d'appoint, par exemple, de CO₂ (27) pénètre-t-il, par l'intermédiaire d'une vanne (28) dans un réservoir de liquéfaction (29) muni de moyens de régulation de température sous la forme d'une double enveloppe thermostatée (210), dans laquelle circule un fluide caloporteur adéquat (211, 212).

Ledit fluide, tel que du CO₂, est ainsi liquéfié et circule au travers d'un débitmètre (213), puis est pompé et comprimé par l'intermédiaire d'une pompe (214), par exemple, une pompe de compression de type à membrane ou à piston ou, par exemple, d'un compresseur vers l'autoclave (21).

Avant d'être introduit dans l'extracteur (1), par l'intermédiaire d'une vanne (215), le fluide, par exemple, le CO₂ pompé, est réchauffé dans un échangeur (216), dit échangeur « supercritique », dans lequel il est réchauffé pour se trouver dans des conditions où il est sous la forme d'un fluide dense et sous pression, en particulier, d'un fluide dense supercritique.

C'est-à-dire que le fluide, est, dans cet échangeur réchauffé au-delà de sa température critique qui est, par exemple, de 31,1°C, dans le cas du CO₂.

5 Le fluide est (voir figure 1) introduit, de préférence, dans l'autoclave, par l'intermédiaire de l'arbre d'entraînement du panier ou tambour tournant, qui est creux. De préférence, le même circuit alimente également les ajutages ou buses de pulvérisation prévus dans l'autoclave.

10 Sur la figure 2, on a également représenté des moyens d'injection d'un cosolvant sous la forme d'une pompe haute pression (217) alimentée par un réservoir de cosolvant (218), qui permet l'apport progressif d'une quantité connue de cosolvant dans le fluide
15 comprimé, par l'intermédiaire d'une canalisation (219) reliée à la canalisation d'alimentation en fluide de l'extracteur (21), en amont de l'échangeur (216) et en aval de la pompe de compression (214).

20 C'est donc le mélange formé par le fluide comprimé et le cosolvant qui est amené à la température de travail par l'intermédiaire de l'échangeur (216).

Selon l'invention, le fluide ou, éventuellement, le mélange fluide et cosolvant entre en contact avec les pièces et les nettoie dans l'enceinte
25 de l'extracteur (21), tandis que ce même fluide est projeté à grande vitesse sur les pièces. On extrait ainsi les composés contaminants polluants indésirables.

Selon la taille des pièces à traiter, une ou plusieurs pièces seront traitées simultanément.

30 A l'entrée de l'autoclave d'extraction (21), le fluide supercritique sera, par exemple, une solution

homogène de fluide, tel que du CO₂ seul ou du CO₂ avec cosolvant.

Le courant de fluide tel que du CO₂, dans lequel sont solubilisés les composés polluants, 5 contaminants, extraits éliminés des pièces est ensuite envoyé, de préférence, par le même arbre creux ayant servi à l'alimentation, ou par un orifice se trouvant à côté sur la même face ou placé à l'opposé sur la porte permettant l'ouverture de l'autoclave pour le 10 chargement - déchargement des pièces, vers des moyens de séparation reliés à l'extracteur ou autoclave (21) et comprenant, par exemple, trois séparateurs de type cyclone (220, 221, 222) reliés en série, chacun d'entre eux étant précédé d'une vanne de détente automatique 15 (23, 24, 25).

Trois séparateurs de type cyclone (220, 221, 222) ont été représentés sur la figure 2, mais il est bien évident que le nombre, le type et la succession des séparateurs peuvent varier.

20 La détente à laquelle est soumis le fluide s'opère à température constante.

Dans chacun des séparateurs, se produit une séparation ou démixtion, d'une part, des composés organiques extraits qui sont sous forme de liquide et, 25 d'autre part, d'un gaz, par exemple, du CO₂.

Les composés extraits des pièces sont soutirés (226, 227, 228), par exemple, à la base des séparateurs, et récupérés, puis éventuellement soumis à de nouvelles opérations de séparation, d'extraction ou 30 de purification, par exemple, centrifugation, décantation ou extraction liquide/liquide, ou détruits.

Le gaz issu de la séparation, tel que du CO₂ est épuré, puis envoyé dans les moyens de recyclage du fluide, qui comprennent, essentiellement, une canalisation (26) et un échangeur « froid » (229) ou
5 liquéfacteur, par exemple, sous la forme d'une enceinte thermostatée, pour être dirigé vers la réserve liquide (29) à basse température, maintenue par l'intermédiaire d'un bain réfrigérant qui refroidit et liquéfie le fluide (211, 212), tel que le CO₂.

10 Les moyens d'épuration (230) ont été représentés sur la figure 1 par une colonne à reflux ou une colonne à charbon actif (230) placée sur les moyens de recyclage du fluide.

Il est à noter que, éventuellement, on peut
15 faire recirculer en permanence, lors du nettoyage, le fluide dense sous pression, grâce à une pompe de recirculation (231).

En continu, durant toute l'opération de nettoyage, les particules insolubles sont piégées sur
20 le filtre à l'intérieur de l'autoclave (non représenté). Les particules piégées sur le filtre, sont généralement récupérées à la fin de l'opération de nettoyage, lors de l'ouverture de l'autoclave et éliminées comme déchet solide ou récupérées dans le but
25 d'un recyclage.

Le dispositif peut comprendre, en outre, des moyens pour introduire un autre fluide d'enthalpie plus faible que le fluide dense sous pression, à l'intérieur de l'enceinte sous pression, et y remplacer tout ou
30 partie de celui-ci lors d'une étape finale de détente.

L'introduction du fluide d'enthalpie plus faible et chimiquement inerte se fait par le haut ou par le bas de l'autoclave selon les densités respectives du fluide d'enthalpie plus faible et chimiquement inerte et du fluide dense sous pression à éliminer.

Enfin, l'installation comprend des moyens de régulation (non représentés), notamment de la pression, dans les différentes parties du procédé, qui comprennent une chaîne de régulation composée de capteurs de pression, de régulateurs et de vannes à aiguille pilotées pneumatiquement.

Par exemple, au cours de l'étape finale de détente avec introduction éventuelle d'un fluide de remplacement d'enthalpie plus faible, une régulation pourra s'opérer entre la température de la paroi (à l'aide d'une sonde) et le pourcentage d'ouverture de la vanne de détente.

Le procédé est, selon l'invention, mis en œuvre dans l'installation de la figure 2, selon une succession d'étapes, qui est généralement la suivante :

- disposer les pièces dans le panier et sur leurs supports ;
- mise en pression et température de travail ;
- mise en rotation ;
- mise en circulation optionnelle du fluide, tel que le CO₂ ;
- mise en débit de renouvellement du fluide, tel que le CO₂ ;
- détente/séparation, recyclage ;
- décompression et récupération des pièces.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

5 Exemples

On a réalisé le traitement ou nettoyage d'échantillons, constitués de pièces et/ou éprouvettes métalliques de forme complexe, par le procédé de
10 l'invention, en utilisant une installation analogue à celle de la figure 1, le fluide étant du CO₂ dense, sous pression.

Plus précisément, cette installation comprend :

15 - une réserve de CO₂ sous la forme d'une sphère d'environ 300 kg, une telle sphère est disponible dans le commerce ;

 - un liquéfacteur sous la forme d'une enceinte en acier d'environ 2 litres et thermostatée à basse
20 température, par l'intermédiaire d'un bain réfrigérant ;

 - une pompe de compression de 0 à 300 bars et d'un débit maximum de 100 kg/h ;

 - un échangeur supercritique sous la forme
25 d'une double enveloppe thermostatée ;

 - un extracteur spécifique, sous la forme d'un autoclave à panier tournant d'un volume de 10 litres et d'une pression maximale de 300 bars, doté d'une double enveloppe, d'un dispositif de buses pour l'aspersion et
30 d'un système de filtre métallique permettant de piéger

notamment les particules solides et les fractions huileuses non solubilisées par le CO₂ solvant ;

- de trois séparateurs de type cyclone et dotés de vannes de détente automatiques.

5 Les échantillons à nettoyer sont des éprouvettes et/ou pièces de formes complexes en aluminium, préalablement contaminées par diverses huiles utilisées dans le travail des métaux, telles qu'une huile d'usinage hydrosoluble, une huile de
10 coupe, une huile de teinture comme respectivement les huiles disponibles dans le commerce sous les noms de Cimstar 560[®], Mobil Mobilube[®], Drawsol 2345 N[®].

Exemple 1

15

Dans cet exemple, on montre l'efficacité du nettoyage induit par l'utilisation conjointe de CO₂ comme solvant et des effets mécaniques provoqués par le passage dudit CO₂ au travers de restricteurs, tels que
20 des buses. L'expérimentation est réalisée sur des éprouvettes en aluminium rectangulaires (50 x 65 cm), préalablement tarées et dont une face est enduite d'un contaminant, qui est une huile d'usinage hydrosoluble à 20 % dans l'eau.

25

L'éprouvette est placée à plus de 5 cm de la sortie de la buse. La masse surfacique de contaminant est déterminée par pesée avant et après nettoyage par CO₂. L'efficacité du nettoyage en pourcentage est obtenu par la formule suivante :

30

$$\text{Efficacité \%} = \left(1 - \frac{\text{masse surfacique de contaminant après nettoyage}}{\text{masse surfacique de contaminant avant nettoyage}} \right) \times 100$$

A des fins de comparaison, on réalise également le nettoyage d'une éprouvette contaminée dans
 5 les mêmes conditions par simple contact entre celle-ci et du CO₂, exemple indiqué : par trempage dans le tableau 1.

Le tableau 1 présente cette comparaison, avec la nature du contaminant, la contamination surfacique
 10 et les conditions opératoires.

Tableau 1

15 Comparaison des efficacités de nettoyage
par CO₂ supercritique par trempage et par projection
au travers d'une buse, sur une huile d'usinage à 20 %

Nettoyage	CO ₂ supercritique par trempage	CO ₂ supercritique par jet
Contaminant	Huile d'usinage à 20 %	Huile d'usinage à 20 %
Contamination surfacique avant nettoyage en µg/cm ²	121	70
Conditions opératoires	300 bars, 44°C, 2 h	100 bars, 40°C, 1 h
Contamination surfacique après nettoyage en µg/cm ²	17	≤ 1
Efficacité de nettoyage	86 %	100 %

Cet exemple montre une amélioration de l'efficacité de nettoyage induite par les effets mécaniques apportés par l'utilisation de CO₂ pulvérisé à grande vitesse.

5 Outre, le niveau très supérieur de nettoyage atteint, on peut également constater que le temps de traitement et la pression de travail sont significativement réduites, à savoir 1 heure au lieu de 2 heures et 100 bars au lieu de 300 bars.

10

Exemple 2

Dans cet exemple, on modifie la nature du contaminant, qui est dans ce cas une huile minérale de
15 coupe relativement visqueuse.

Le mode opératoire de l'expérimentation est le même que dans l'exemple 1. A des fins de comparaison, on réalise le nettoyage par simple contact, trempage, d'éprouvettes identiques, enduites
20 du contaminant.

Tableau 2

Comparaison des efficacités de nettoyage
par CO₂ supercritique
par trempage et par projection
au travers d'une buse sur une huile minérale de coupe

5

Nettoyage	CO ₂ supercritique par trempage	CO ₂ supercritique par jet
Contaminant	Huile minérale de coupe	Huile minérale de coupe
Contamination surfactive avant nettoyage en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	280	190
Conditions opératoires	100 bars, 40°C, 1 h	100 bars, 41°C, 1/2 h
Contamination surfactive après nettoyage en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	≤ 1	≤ 1
Efficacité de nettoyage	100 %	100 %

Dans cet exemple, l'apport d'énergie
10 mécanique par l'intermédiaire de jets montre qu'il est
possible de maintenir de très bonnes performances de
nettoyage, tout en diminuant d'un facteur 2, le temps
de traitement. Ainsi, pour un contaminant de ce type, a
posteriori facile à nettoyer, le gain, induit par
15 l'invention, se fera sur la quantité de solvant et est
donc d'ordre énergétique.

Exemple 3

Dans cet exemple, le mode opératoire étant identique aux exemples précédents, on modifie de nouveau la nature du contaminant. Celui-ci est cette fois constitué d'un fluide de viscosité importante, utilisé lors d'opérations de teinture (encrage) sur des métaux (« drawing oil »). Ce fluide présente la particularité d'être difficile à nettoyer, y compris par les procédés classiques aux solvants et aux produits lessiviels. A des fins de comparaison, on réalise également le nettoyage par simple contact, trempage, d'éprouvettes identiques enduites du même contaminant. Le tableau 3 indique les conditions et les résultats de cette comparaison.

Tableau 3

Comparaison des efficacités de nettoyage
par CO₂ supercritique

5

par trempage et par projection
au travers d'une buse sur une huile de teinture

Nettoyage	CO ₂ supercritique par trempage	CO ₂ supercritique par jet
Contaminant	Huile de teinture	Huile de teinture
Contamination surfactive avant nettoyage en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	870	540
Conditions opératoires 1	200 bars, 44°C, 1 h	100 bars, 43°C, 1/2 h
Contamination surfactive après nettoyage en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	115	43
Efficacité de nettoyage	87 %	92 %
Nettoyage	CO ₂ supercritique par trempage	CO ₂ supercritique par jet
Contaminant	Huile de teinture	Huile de teinture
Contamination surfactive avant nettoyage en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	850	510
Conditions opératoires 2	300 bars, 77°C, 1 h	100 bars, 43°C, 1 h
Contamination surfactive après nettoyage en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	36	10
Efficacité de nettoyage	96 %	98 %

Cet exemple montre, d'une part, que pour un contaminant plus difficile à nettoyer, il est nécessaire d'augmenter la température et la pression pour accroître le pouvoir solvant du CO₂. Ainsi, pour
5 des contaminations surfaciques équivalentes, on améliore l'efficacité de nettoyage de 87 à 96 %, en augmentant le couple pression/température de 200 bars, 44°C (conditions 1) à 300 bars, 77°C (conditions 2), ce qui constitue une élévation de la demande énergétique
10 assez importante.

A l'aide des buses (CO₂ supercritique par jet), on constate que le CO₂ pulvérisé accroît l'efficacité de 87 à 92 %, dans les conditions 1, et de 96 à 98 %, dans les conditions 2, sans devoir augmenter
15 l'apport énergétique, bien au contraire.

Les exemples 4 et 5 suivants concernent le nettoyage de pièces réelles.

Exemple 4 (Référence)

20

Cet exemple consiste à enduire de contaminants des pièces réelles en aluminium et de formes complexes comprenant plusieurs faces, ainsi qu'un ou plusieurs orifices de perçages. La taille
25 globale de ces pièces ne dépasse pas 10 cm de longueur et 6 cm de hauteur.

Ces pièces sont contaminées, selon une procédure précise de trempage et d'égouttage ; procédure précise qui a consisté en un trempage
30 intégral de la pièce dans un récipient contenant le contaminant étudié, suivi d'un égouttage de la pièce

ainsi contaminée selon un temps précis de quelques heures à quelques jours, selon la viscosité du contaminant étudié et élimination de l'excès par du papier absorbant, de manière à obtenir un film le plus homogène possible sur la totalité des faces de la pièce. Cette procédure a été mise en œuvre de manière à garantir le niveau de contamination le plus comparable possible entre les différents échantillons testés et afin de permettre une bonne répétabilité.

10 Dans cet exemple de référence, on procède donc au nettoyage d'une seule pièce par trempage simple dans du CO₂ et, on répète plusieurs fois l'opération pour vérifier que le procédé peut être reproduit sans problème.

15 Comme pour les exemples précédents, l'évaluation de l'efficacité est réalisée par pesée de la tare et du contaminant avant et après nettoyage et l'efficacité est déterminée par la formule donnée plus haut. Dans ce cas, on utilise, dans cette formule, la masse globale de contaminant et non pas la masse surfacique, comme dans les exemples précédents, la surface d'une pièce réelle étant difficile à obtenir de façon précise.

25 Dans cet exemple, les contaminants choisis sont ceux des exemples précédents : l'huile d'usinage hydrosoluble à 20 % dans l'eau (de l'exemple 1), l'huile de coupe (de l'exemple 2) et l'huile de teinture/encrage (de l'exemple 3).

30 Cet exemple 4 constitue la référence d'une opération de nettoyage par CO₂ supercritique, sans aucun effet mécanique et basée sur l'unique pouvoir de

dissolution, vis-à-vis des contaminants étudiés et indiqués dans le tableau 4 suivant.

Pour chacun des contaminants, les essais ont été réalisés sur trois pièces.

5

Tableau 4

Conditions de nettoyage
et efficacités obtenues sur pièces réelles contaminées
10 par trois contaminants différents
et traitées par simple trempage de CO₂ supercritique

Nature du contaminant	Masse globale de contaminant en mg	Traitement CO ₂	Masse globale de contaminant résiduelle en mg	Efficacité
Huile d'usinage hydrosoluble	18	300 bars, 40°C, 2 h	4	78 %
Huile de coupe	33	100 bars, 40°C, 1 h	2	94 %
Huile de teinture	251	300 bars, 80°C, 2 h	24	90 %

On constate, tout d'abord, que le traitement
15 de pièces réelles rend moins efficace le nettoyage. Que ce soit pour une huile de lubrification considérée comme facile à nettoyer ou pour une huile de teinture jugée difficile à nettoyer, l'ensemble des performances sont globalement à la baisse (en termes de %
20 d'efficacité) par rapport aux essais réalisés sur des

éprouvettes de formes simples (comme dans les exemples 1 à 3).

La complexité des formes des pièces induit des efficacités moyennes à médiocres, en baisse par rapport aux exemples précédents, qui se traduisent, en conséquence, par un allongement du temps de traitement, donc une quantité de solvant accrue.

Exemple 5

10

Cet exemple consiste à traiter des pièces de formes complexes contaminées par différentes huiles identiques à l'exemple 4. Dans ce cas, les pièces, au nombre de 15 par essai, sont traitées dans l'autoclave tournant, mais non doté du dispositif de jets et du filtre anti-redéposition, c'est-à-dire que les pièces sont soumises à une agitation due au seul mouvement rotatif du panier ou tambour.

20

Le tableau 5 indique les contaminants, leurs masses, les conditions de traitement et les efficacités obtenues.

Tableau 5

5 Résultats de nettoyage sur pièces réelles contaminées
et nettoyées au CO₂ supercritique en autoclave tournant

Nature du contaminant	Masse de contaminant Avant nettoyage	Conditions de traitement		Masse de contaminant après nettoyage	Efficacités en %
	Masse par pièces en mg	Conditions opératoires du CO ₂	Temps de traitement et vitesse de rotation	Masse par pièces en mg	
Huile d'usinage hydrosoluble	23 ± 2	300 bars, 40°C, 80 kg/h	60 min., 45 tpm ⁽¹⁾	4,3 ± 0,1	81 ± 2 (n = 15)
Huile de coupe	82 ± 8	100 bars, 40°C, 90 kg/h	30 min., 45 tpm	0,8 ± 0,3	99 ± 1 (n = 15)
Huile de teinture	101 ± 5	300 bars, 80°C, 80 kg/h	70 min., 45 tpm	5,6 ± 0,1	94 ± 2 (n = 15)

10 ⁽¹⁾ - tpm : tours par minute.

15 On constate que l'agitation due au mouvement rotatif seul induit une amélioration très significative des performances de nettoyage par CO₂. Ainsi, pour l'huile d'usinage hydrosoluble à 20 % dans l'eau, l'efficacité de nettoyage atteint près de 80 % en 1 h, ce qui est sensiblement voisin des 78 % obtenus en 2 h

et en l'absence d'agitation dans l'exemple 4 de référence.

Pour l'huile de coupe, l'efficacité reste optimale à 100 %, avec un net gain sur le temps de traitement, qui passe de 1 h, pour l'exemple 4, à $\frac{1}{2}$ h, pour l'exemple 5.

Dans ces deux cas, le gain s'avère essentiellement d'ordre énergétique, grâce à une diminution de temps de traitement, donc du taux de solvant CO₂.

Dans le cas de l'huile de teinture, l'efficacité atteint 94 %, avec une agitation, en environ 1 h, contre 90 % d'efficacité en 2 h de traitement (pour l'exemple 4 de référence). On améliore donc, dans ce cas, l'efficacité tout en diminuant le temps de traitement.

Exemple 6

Dans cet exemple, on traite les pièces réelles dans des conditions équivalentes à celles de l'exemple 5.

Mais, dans cet exemple, conforme à l'invention, une rampe de buses, permettant de projeter du CO₂, à très grande vitesse, a été mise en œuvre, ainsi qu'un filtre métallique ajouré et doté de papier absorbant, le tout pour permettre de piéger les particules non solubles du contaminant détachées de la surface des pièces par le jet de CO₂ et le mouvement rotatif du panier.

Le tableau 6 indique toutes les conditions, ainsi que les efficacités obtenues.

Tableau 6

Résultats de nettoyage
sur pièces réelles contaminées et nettoyées
avec jet de CO₂ supercritique
et filtre anti-redéposition en autoclave tournant

Nature du contaminant	Masse par pièces de contaminant avant nettoyage en mg	Conditions de nettoyage par CO ₂ dans l'autoclave tournant				Masse par pièces de contaminant après nettoyage en mg	Efficacités en %
		Temps	Press/ temps/ débit du CO ₂	Vitesse d'agitation	Buses		
Huile d'usinage hydrosoluble	68 ± 17 (n = 14)	30 min.	100 bars, 39°C, 80 kg/h	45 tpm	oui	2 ± 1	97 ± 1
Huile de coupe	121 ± 30 (n = 15)	15 min.	100 bars, 41°C, 90 kg/h	-	non	1 ± 1	99 ± 1
Huile de teinture	141 ± 28 (n = 15)	75 min.	100 bars, 40°C, 80 kg/h	45 tpm	oui	8 ± 1	94 ± 1

Cet exemple, conforme à l'invention, montre que pour l'huile d'usinage hydrosoluble, la mise en œuvre de buses et d'un filtre retenant la fraction insoluble dans le CO₂ permet d'obtenir une efficacité

très proche de 100 % pour un temps de traitement ne dépassant pas $\frac{1}{2}$ h. Dans ce cas, un gain est obtenu conjointement sur l'efficacité et le temps de traitement, mais également sur la pression de travail
5 où l'on passe de 300 bars (exemple 5) à 100 bars.

Dans le cas de l'huile de coupe, il n'a pas été nécessaire de mettre en œuvre les effets de jets. Ce contaminant, jugé facile à nettoyer, a pu être éliminé par agitation simple. En revanche, on mesure
10 l'effet du filtre anti-redéposition, au travers de cet exemple, car on maintient une efficacité optimale de 100 % avec des conditions équivalentes, mais pour un temps de traitement de 15 minutes contre 30 minutes, dans l'exemple 5, sans filtre. Il semble que l'effet du
15 filtre permette de retenir, avec une efficacité avérée, la contamination éliminée par solubilisation et par le mouvement rotatif du tambour.

En ce qui concerne l'huile de teinture, l'efficacité de nettoyage est maintenue à 94 %, avec un
20 temps de traitement équivalent et voisin de 70/75 minutes. Par contre, les conditions de traitement par CO₂ s'avèrent significativement différentes. En effet, ces conditions évoluent de 300 bars, 80°C, pour l'exemple 5, à 100 bars, 40°C, dans cet exemple, avec
25 buses et filtre, ce qui constitue un gain énergétique considérable.

Exemple 7

30 Dans cet exemple, on montre le gain sur la durée de la détente, décompression finale obtenue en

remplaçant lors de celle-ci, tout ou une partie du fluide initial (CO_2) par un fluide d'enthalpie plus faible (azote). A partir d'un autoclave pressurisé à environ 230/250 bars et entre 40 et 60°C en CO_2 supercritique, on réalise une détente rapide jusqu'à la pression atmosphérique.

Dans les mêmes conditions, on réalise une dépressurisation du CO_2 de 230/250 bars jusqu'à environ 100/135 bars, puis on réalise une introduction d'azote pour chasser le CO_2 encore présent pendant des temps variant de 2 à 5 minutes, suivi d'une détente jusqu'à pression atmosphérique.

La température est suivie à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur de l'enceinte.

Les conditions et les résultats de cette comparaison sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7

Essai de comparaison de détente
avec CO_2 seul et avec $\text{CO}_2 + \text{N}_2$

Essais	Gaz	Pression initiale : PI	Pression atmosphérique : PA	Température initiale à PI	Température finale à PA	Température de l'autoclave	Temps de détente	Remarques
1	CO_2	240 bars	1 bar	43°C	-50°C	40°C	8'15''	Carboglace
2	$\text{CO}_2 + \text{N}_2$	241 → 124 bars 125 bars	Idem Idem	43°C 36°C à 125 bars	36°C à 125 bars 17°C	40°C	1'30'' 8'	Introduction d' N_2 : 2' à 124 bars, 30°C
3	$\text{CO}_2 + \text{N}_2$	234 → 142 bars 135 bars	Idem Idem	42°C 34°C à 135 bars	10°C à 135 bars 2°C	40°C	2' 6'	Introduction d' N_2 : 2' à 135 bars, 30°C

L'essai n°1 montre que lors d'une détente jugée rapide de 8'15'', la température finale à la décompression atteint -50°C, avec formation de carboglace, pour un fluide pressurisé à 240 bars et
5 43°C.

Dans les mêmes conditions, l'essai n°2, avec introduction d'azote, pendant 2', montre que l'on obtient une température finale du fluide dans l'autoclave de 17°C pour un temps total de
10 dépressurisation de 11'30. La différence obtenue entre les deux essais est de +67°C pour seulement 4'15'' de plus de temps de détente.

L'essai n° 3, comparable aux essais n°1 et n°2, montre qu'en diminuant le temps de détente de
15 11'30 à 10', la température finale de l'enceinte reste positive, à 2°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de nettoyage de pièces contaminées
par mise en contact avec un fluide dense sous pression,
5 dans lequel :

- les pièces à nettoyer sont placées dans un
tambour ou panier à l'intérieur d'une enceinte sous
pression contenant le fluide dense sous pression, ledit
tambour ou panier étant mis en mouvement par un arbre
10 en prise directe avec des moyens d'entraînement situés
à l'extérieur de l'enceinte ;

- les pièces sont soumises, en outre,
simultanément, à l'action d'un jet à grande vitesse du
fluide dense ;

15 - les particules solides et/ou liquides
insolubles dans le fluide dense, essentiellement
générées par le nettoyage, sont simultanément séparées
en continu du fluide dense par des moyens de séparation
prévus à l'intérieur de l'enceinte.

20 2. Procédé selon la revendication 1, dans
lequel le tambour ou panier est animé d'un mouvement de
rotation.

3. Procédé selon la revendication 2, dans
lequel le sens de rotation est périodiquement inversé.

25 4. Procédé selon la revendication 1, dans
lequel le tambour ou panier est animé d'un mouvement
pendulaire.

5. Procédé selon la revendication 1, dans
lequel la vitesse du jet de fluide est de 1 à
30 500 m/sec.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le fluide dense sous pression est à une température de 15 à 80°C et à une pression de 100 à 300 bars.

5 7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit fluide dense sous pression est à l'état liquide et/ou supercritique.

8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit fluide dense sous pression est à l'état
10 supercritique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel on effectue des cycles de compression/décompression.

10. Procédé selon la revendication 9, dans
15 lequel lesdits cycles de compression/décompression sont réalisés avec une amplitude de variation de pression de 10 à 100 bars et des intervalles de temps de 10 secondes à 10 minutes.

11. Procédé selon la revendication 1, dans
20 lequel ledit fluide est choisi parmi le dioxyde de carbone ; l'hexafluorure de soufre ; l'oxyde nitreux ; le protoxyde d'azote ; les alcanes légers ayant, par exemple, de 1 à 5 atomes de carbone, tels que le méthane, le propane, le butane, l'isobutane et le
25 pentane ; les alcènes, comme l'éthylène et le propylène ; et certains liquides organiques, comme le méthanol et l'éthanol.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel un cosolvant est
30 ajouté au fluide dense sous pression.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel ledit cosolvant est choisi parmi l'eau ; les solutions aqueuses ; les alcools, par exemple, les alcools aliphatiques de 1 à 5 atomes de carbone, tels
5 que l'éthanol, le méthanol, le butanol ; les cétones ; les hydrofluoroéthers ; les terpènes ; les cyclohexanes et leurs mélanges.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel lesdites solutions aqueuses sont des solutions
10 de détergents comme les tensioactifs anioniques et/ou cationiques ; des solutions d'agents complexants, d'agents chélatants ; des solutions tampons, par exemple de phosphate et/ou hydrogénophosphate, etc. ; des solutions d'antioxydants, telles que l'acide
15 ascorbique.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans lequel ledit cosolvant est ajouté au fluide dense, sous pression, à raison de 0,01 à 10 % en poids.

20 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel le fluide dense, sous pression est le CO₂, et le cosolvant est de l'eau ou une solution aqueuse.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel, suite au nettoyage
25 par le fluide dense sous pression, le fluide et les extraits sont séparés par une ou plusieurs étapes de séparation physico-chimique et le fluide sous forme gazeuse est recyclé.

30 18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel, avant son recyclage, le fluide gazeux est

purifié par une ou plusieurs étape(s) d'adsorption et/ou liquéfaction et/ou (re)distillation.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel, au terme du nettoyage, on procède à une étape finale de détente de l'enceinte sous pression dans laquelle se trouvent les pièces nettoyées, et au cours de cette détente, on remplace tout ou partie du fluide dense sous pression par un autre fluide d'enthalpie plus faible et chimiquement inerte.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel le fluide dense sous pression est le CO₂ et l'autre fluide d'enthalpie plus faible est choisi parmi l'azote, l'hélium, le néon et l'air sec.

21. Dispositif de nettoyage de pièces contaminées, par un fluide dense sous pression, comprenant :

- une enceinte fermée sous pression (1) ;
- un tambour ou panier (3) placé à l'intérieur de l'enceinte fermée et recevant les pièces à nettoyer, ledit tambour ou panier étant mis en mouvement par un arbre (4) en prise directe avec des moyens d'entraînement (11) situés à l'extérieur de l'enceinte (1) ;
- des moyens (12, 13) pour soumettre les pièces à l'action d'un jet (14) à grande vitesse du fluide dense ;
- des moyens (15) pour séparer en continu dans l'enceinte fermée les particules solides et/ou liquides insolubles dans le fluide, du fluide dense sous pression.

22. Dispositif selon la revendication 21, dans lequel l'enceinte fermée (1) a la forme d'un cylindre droit, dont l'axe principal et les génératrices sont horizontaux.

5 23. Dispositif selon la revendication 22, dans lequel une des bases circulaires du cylindre, de préférence opposée aux moyens d'entraînement (11) forme une porte de chargement-déchargement (2).

 24. Dispositif selon la revendication 21, dans
10 lequel le tambour ou panier (3) est animé d'un mouvement de rotation.

 25. Dispositif selon la revendication 24, dans lequel le tambour ou panier (3) a la forme d'un cylindre droit horizontal dont l'axe principal de
15 rotation se confond avec l'axe principal de l'enceinte fermée.

 26. Dispositif selon la revendication 25, dans lequel l'arbre (4) mettant en mouvement le panier ou tambour autour de son axe horizontal est situé dans le
20 prolongement de l'axe horizontal du panier ou tambour et est fixé à la base circulaire (5) du panier ou tambour du côté opposé à la porte chargement-déchargement de l'enceinte.

 27. Dispositif selon la revendication 26, dans
25 lequel l'arbre traverse la base circulaire (6) de l'enceinte fermée opposée à la porte (2) de chargement-déchargement de l'enceinte, l'étanchéité à la traversée de la paroi de l'enceinte étant assurée par un joint tournant (7) étanche à la pression.

30 28. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 21 à 27, dans lequel l'arbre (4) mettant

en mouvement le tambour ou panier tournant est un arbre creux assurant l'alimentation (8) de l'enceinte en fluide dense sous pression, ainsi que son évacuation (9).

5 29. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 21 à 28, dans lequel les moyens pour soumettre les pièces à l'action d'un jet à grande vitesse du fluide dense sont constitués par une ou plusieurs buse(s) (13) ou ajutage(s) d'aspersion de
10 fluide à grande vitesse fixe(s) ou mobile(s), éventuellement placé(s) sur un ou plusieurs support(s) fixe(s) et/ou mobile(s) (12).

 30. Dispositif selon la revendication 29, dans lequel chaque buse génère un ou plusieurs jet(s) (14)
15 de forme conique ou plate.

 31. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 21 à 30, dans lequel les moyens de séparation (15) sont constitués par des moyens de filtration, éventuellement combinés avec des moyens
20 d'absorption.

 32. Dispositif selon la revendication 31, dans lequel les moyens de filtration (15) sont constitués par un filtre demi cylindrique ajouré.

 33. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 21 à 32, dans lequel l'enceinte fermée (1) est également animée d'un mouvement, par exemple, de rotation, de préférence, en étant entraîné par le même arbre ou axe que le panier ou tambour tournant (3).
25

30 34. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 21 à 33 comprenant, en outre, des moyens

pour introduire un autre fluide d'enthalpie plus faible
que le fluide dense sous pression, et chimiquement
inerte, à l'intérieur de l'enceinte sous pression et y
remplacer tout ou partie de celui-ci lors d'une étape
5 finale de détente.

35. Dispositif selon la revendication 34,
dans lequel l'introduction du fluide d'enthalpie plus
faible et chimiquement inerte se fait par le haut ou
par le bas de l'autoclave (1) selon les densités
10 respectives du fluide de remplacement d'enthalpie plus
faible et chimiquement inerte et du fluide dense sous
pression à éliminer.

36. Installation de nettoyage comprenant le
dispositif selon l'une quelconque des revendications 21
15 à 35.

1 / 2

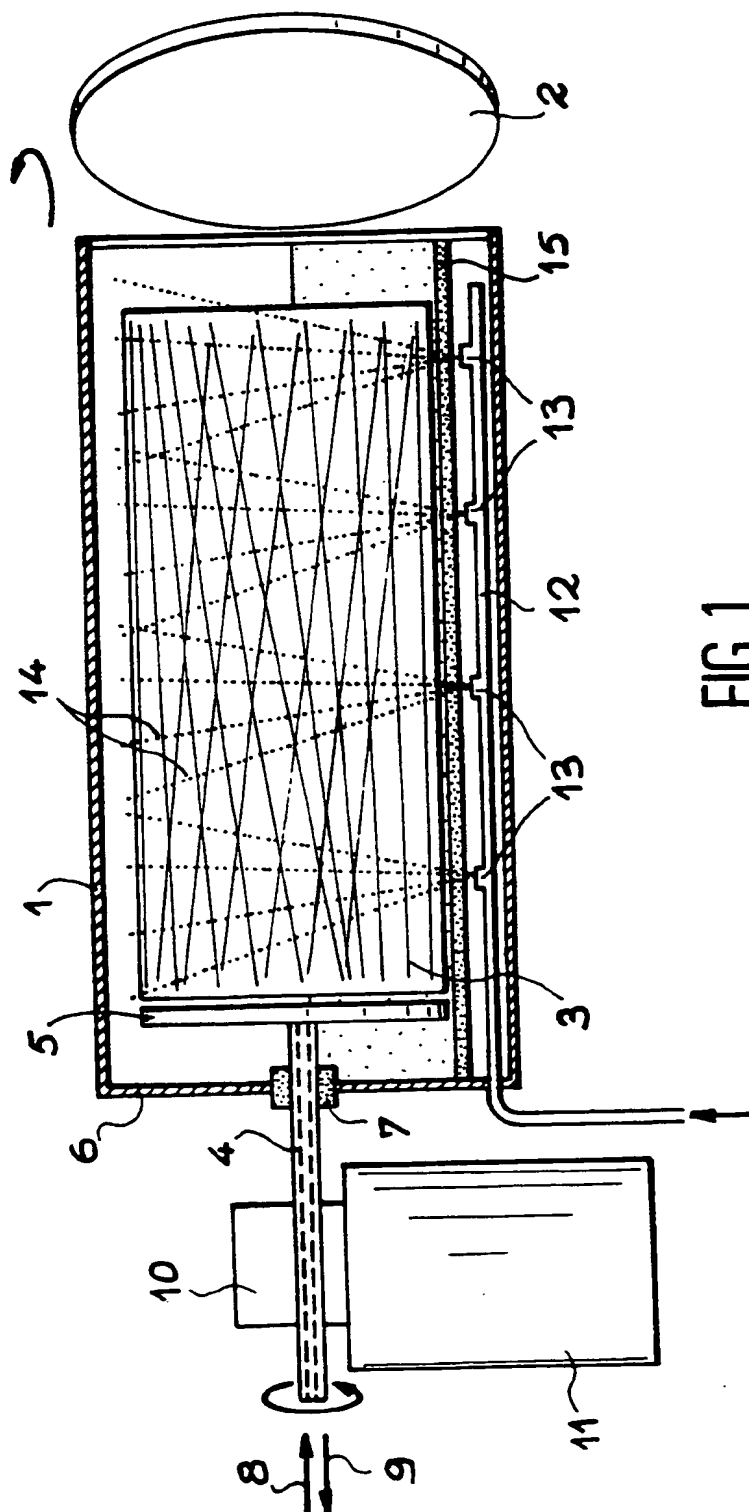


FIG. 1

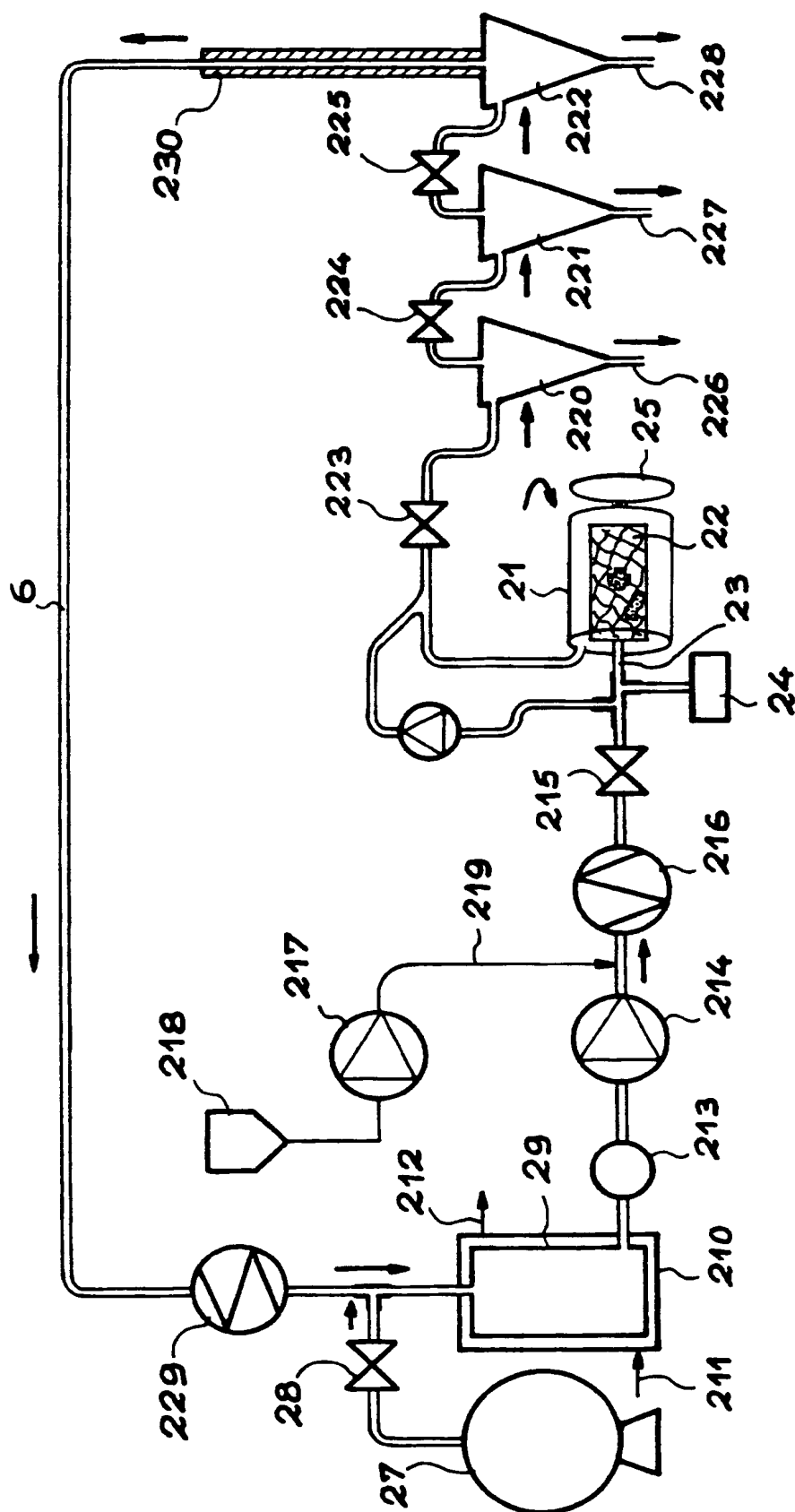


FIG. 2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2815559

N° d'enregistrement
nationalFA 595984
FR 0013453

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 893 166 A (ARAI KUNIO ;SHUZURIFURESHER KAIHATSUKYODOK (JP)) 27 janvier 1999 (1999-01-27) * abrégé; figures 1-5 * * colonne 5, ligne 52 - colonne 15, ligne 7 *	1,21	B08B7/00 B08B5/02 B08B3/06 B01D11/00 B01J3/04
D,A	US 5 267 455 A (CARTY DANIEL T ET AL) 7 décembre 1993 (1993-12-07) * abrégé; figures 1,2 * * colonne 2, ligne 16 - colonne 7, ligne 18 *	1,21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B08B D06F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 juillet 2001		Plontz, N	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

THIS PAGE BLANK (USPTO)